



## 저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

받개 들인 수소이온전도체  $\text{BaZrO}_3$ 의 결함구조와

물질/전하 나뉘름 특성

Defect Structure and Mass/Charge Transport

Properties of Proton Conducting, Acceptor-doped

$\text{BaZrO}_3$

2013년 2월

서울대학교 대학원

재료공학부

김 의 성

받개 들인 수소이온전도체 BaZrO<sub>3</sub>의 결함구조와 물질/전하  
나름 특성

Defect Structure and Mass/Charge Transport Properties of Proton Conducting,  
Acceptor-doped BaZrO<sub>3</sub>

지도교수 류 한 일

이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함

2013년 2월

서울대학교 대학원

재료공학부

김 의 성

김의성의 석사학위 논문을 인준함

2013년 2월

위 원 장      강 기 석      (인)

부 위 원 장      류 한 일      (인)

위      원      이 종 호      (인)



## 초록

페로브스카이트 타입의 수소이온전도체는 C.Wagner에 의해 고상에서의 수소 이온 전도성의 가능성이 예측된 이후 1980년초반 H.Iwahara에 의해 발견되어 많은 학술적인 관심과 응용분야로의 가능성을 시사하였다. 특히 반개들인  $\text{BaZrO}_3$ 는 수소 이온 전도성이 높고, 화학적으로 안정하여 응용가능성이 큰 물질로 많은 관심을 받고 있다. 하지만  $\text{BaZrO}_3$ 의 난소결성과 느린 안정화 거동 때문에 이에 대한 결함구조 및 전기적 특성에 대한 연구는 많이 이뤄지지 않은 상태이다. 따라서 본 연구에서는 기존의 열중량 분석법이 가지는 문제에 대해 고찰하고, 이에 대한 문제를 피하기 위해서  $\text{BaZrO}_3$ 의 평형 전기 전도도를 온도, 수증기 분압, 산소 분압에 대하여 측정하여 수화 반응의 평형 상수를 도출하고, 각 나뉠층의 부분 전기 전도도를 계산하여 결함 구조를 분석하였다.

또한 페로브스카이트 타입 수소이온전도체의 수화 반응 기구에 대해서 선행 연구들에서는 수소 이온과 산소 이온의 ‘Decoupled chemical diffusion’으로 설명한 바 있으며, 이와 같은 수화 반응 기구를 통해 전기 전도도의 안정화 곡선을 분석하여 산소와 수소의 화학 확산 계수 및 표면 반응상수를 도출하고 온도, 수증기 분압, 산소 분압에 대한 상관 관계를 분석하였다. 특히 수소와 산소의 독립적 화학 확산에서 산소 분압에 따라 수소와 산소의 ambipolar diffusion으로 변해가는 과정을 실험적으로, 또 이론적으로 해석할 수 있었다. 또한 NiO를 소결조제로 사용한 시편의 물성을 함께 보고하여,  $\text{BaZrO}_3$ 의 난소결성을 극복하는데 도움을 주었다.

한편, 2개 이상의 전하 나르개 이온이 존재할 때, 이에 대하여 2개 이상의 화학 포텐셜 물매가 인가되면 열린 회로 기전력이 경로에 의존하는 함수라는 논문에 대하여, 이를 직접 실험으로 증명할 수 있었다.

주요어: 수소 이온 전도체 (Proton conductor), 화학 확산 계수 (Chemical diffusion coefficient), 전기 전도도 안정화 (Conductivity relaxation), 열린 회로 기전력 (Open circuit voltage),  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{SrCeO}_3$



초록

목차

List of Figures

List of Tables

## 1. 서론

## 2. 문헌 연구 및 이론

### 2.1 문헌 연구

2.1.1 페로브스카이트계 수소 이온 전도체의 연구 동향

2.1.2 페로브스카이트계 수소 이온 전도체의 수화 반응 기구

2.1.3 페로브스카이트계 수소 이온 전도체의 결함 구조 분석

2.1.4 반개 들인  $\text{BaZrO}_3$ 의 소결에 관한 연구

2.1.5 열린 회로 기전력에 경로-시간 의존성에 관한 연구

### 2.2 이론

2.2.1 페로브스카이트계 수소 이온 전도체의 결함 구조

2.2.3 평형 전기 전도도

2.2.4 화학 확산 계수

2.2.5 열린 회로 기전력

## 3. 실험방법

### 3.1 시편의 합성 및 소결

3.1.1 수소이온 전도체  $\text{BaZrO}_3$ 의 합성 및 소결

3.1.2 수소이온전도체  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ 의 합성 및 소결

### 3.2 실험장치의 구성

3.2.1 수화/탈수화 과정에 의한 전기전도도 안정화 실험

3.2.2 평형 전기 전도도의 측정

3.2.3 농도차 전지 실험

3.2.4 열린회로 기전력 측정의 경로 지정

### 3.3 수증기 분압의 조절 및 측정

### 3.4 산소 분압의 조절 및 측정

### 3.5 교류 2 단자 임피던스 방법

## 4. 결과

### 4.1 시편의 합성 및 소결 결과

4.1.1 수소 이온 전도체  $\text{BaZrO}_3$ 의 합성 및 소결 결과

4.1.2 수소이온전도체  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ 의 합성 및 소결 결과

### 4.2 수화/탈수화 반응에 따른 전기 전도도 안정화 곡선 결과

### 4.3 평형 전기 전도도 측정 결과

### 4.4 농도차 전지를 통한 열린 회로 기전력 결과

4.5 농도차 전지를 이용한  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 의 수소 이온 나뉠 수 계

산

### 4.6 교류 임피던스 측정의 결과

## 5. 분석 및 토의

### 5.1 교류 임피던스 방법에 의한 입계와 입자의 전기 전도도 분리

### 5.2 화학 확산 계수

#### 5.2.1 산화 반응에서의 전기 전도도 안정화 곡선

#### 5.2.2 환원 분위기에서의 전기 전도도 안정화 곡선

### 5.3 평형 전기전도도

#### 5.3.1 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 의 수소 이온 전도성

#### 5.3.2 평형 전기 전도도로부터의 결합 구조 분석

#### 5.3.3 화학 확산 계수와 전기 전도도와의 관계

### 5.4 소결 조제의 영향에 대한 분석

### 5.5 열린회로 기전력에 대한 연구

#### 5.5.1 열린회로 기전력의 경로-시간 의존성에 대한 고찰

#### 5.5.2 이(二)성분계에서의 열린 회로 기전력

#### 5.5.3 열린 회로 기전력의 시간에 따른 감쇠거동

#### 5.5.4 열린 회로 기전력을 통한 수소 이온의 나뉠수 계산

## 6. 요약 및 결론

## 7. 참고문헌

## Appendix

## Abstract

## List of Figures

**Fig. 2.1.1** Concept of steam concentration cell [1].

**Fig. 2.1.2** A typical thermogravimetric experiment. The temperature is kept constant, the water pressure is changed from  $\sim 0$  kPa to 0.5 kPa, 1 kPa, 2 kPa, 4 kPa and again to  $\sim 0$  kPa and the mass change is observed at air atm. [3]

**Fig. 2.1.3** Equilibrium constant obtained for the effective dopant concentration versus the inverse temperature. From the slope the enthalpy for the solution of water is obtained. [3]

**Fig. 2.1.4** Proton conductivities of different perovskite-type oxides. [4]

**Fig. 2.1.5** Hydration isobars for different perovskite-type oxides. [4]

**Fig. 2.1.6** Proton conductivities of various oxides as calculated from data on proton concentrations and mobilities, according to Norby & Larring (type of dopant not indicated, for source data [34]). Conductivities of oxides with perovskite-type structure are shown by bold lines. [6]

**Fig. 2.1.7** Diffusivity of protonic defects in BZ with different kinds of dopants. [5]

**Fig. 2.1.8** Diffusivity of protonic defects in BZ with different concentrations of Y as acceptor dopant. [5]

**Fig. 2.1.9** Thermogravimetric results of water vapor uptake of BZY10 at air atmosphere. [8].

**Fig. 2.1.10** Electrochemical cell measurements using BZY10 at rather high level  $p_{O_2}$  (a), low level  $p_{O_2}$  (b) [8].

**Fig. 2.1.11** Schematic of a hydrogen pumping experiment using an imposed current  $i$  [8].

**Fig. 2.1.12** The conductivity relaxation over an extended period time upon hydration and dehydration between  $\log a_{H_2O} = -3.0$  and  $-3.6$  in the atmosphere of  $\log a_{O_2} = 0.01$  at  $800^\circ\text{C}$  [11]

**Fig. 2.1.13** Typical conductivity relaxation of  $\text{BaCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{2.975}$  upon hydration and then dehydration back at  $700^\circ\text{C}$ . [12]

**Fig. 2.1.14** Conductivity relaxation of  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  specimen upon changing the temperature up and down. [13]

**Fig. 2.1.15** Conductivity relaxations upon hydration and reverse of  $\text{BaCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{2.975}$  at  $700^\circ\text{C}$  vs  $\log a_{\text{O}_2}$  and  $\log a_{\text{H}_2\text{O}}$ . [12]

**Fig. 2.1.16** Weight change of  $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  and temperature as a function of time under water partial pressure of 0.023 atm. [14]

**Fig. 2.1.17**  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  dependency of proton concentration from thermo-gravimetric analysis at  $800^\circ\text{C}$  in wet  $\text{O}_2$  condition. [15]

**Fig. 2.1.18** Proton concentration of  $\text{BaZrO}_3$  with different dopant concentration (left) and hydration equilibrium constant (right). [5]

**Fig. 2.1.19** (a) Thermogravimetric behavior of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  with x values as indicated; and (b) isothermal proton uptake as a function of x ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=0.021$  atm). [16]

**Fig. 2.1.20** Equilibrium constant for water incorporation reaction calculated in BZY20-40 by neglecting hole concentration. [14]

**Fig. 2.1.21** Deconvolution of an overall relaxation of conductivity (a) and mass (b) into two separate contributions by  $\text{H}_i\text{-h}^\bullet$  and  $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}\text{-h}^\bullet$ , respectively. (a)  $\Delta\sigma=\Delta\sigma_i+\Delta\sigma_v$ ; (b)  $\Delta m=\Delta m_i+\Delta m_v$  [10].

**Fig. 2.1.22** Defect molar concentrations in  $\text{Ba}_{0.966}\text{Zr}_{0.79}\text{Y}_{0.21}\text{O}_{3-\delta}$  as a function of temperature under  $\text{H}_2\text{O}$  (0.021 atm) saturated  $\text{N}_2$ , relative to that at  $1000^\circ\text{C}$  under dry  $\text{N}_2$  (10 ppm  $\text{O}_2$ ). [16]

**Fig. 2.1.23** Effect of transition metal oxide additives as sintering aids for  $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ . [7]

**Fig. 2.1.24** Path dependence of Open Cell Voltage of  $\text{SrCe}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$  [19]

**Fig. 2.1.25** Stationary diffusion path (solid line) and corresponding open cell voltage  $U(t\rightarrow\infty)$  in comparison to the previously considered contours I and II for boundary conditions B in fig. 2.14. [19]

**Fig. 2.1.26** Diffusion pathways corresponding to the times. [19]

**Fig. 2.1.27** Open-circuit voltage as measured against water activity  $a''_{\text{H}_2\text{O}}$  with the reference activity  $a'_{\text{H}_2\text{O}}$  fixed at that of dry gas at  $800^\circ\text{C}$  (a), and with  $\log a'_{\text{H}_2\text{O}}=-2.227$  at  $700^\circ\text{C}$  (b) and at  $600^\circ\text{C}$  (c) at different oxygen activities indicated. Solid lines are the best fitted to a polynomial of degree 5. [20]

**Fig. 2.1.28** Proton transference number vs. water vapor activity of  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  at different oxygen activities at  $800^\circ\text{C}$  (a),

700°C (b), and 600°C (c). Solid lines as derived from each polynomial representation of the open-circuit voltage in Fig 2.6.4. [20]

**Fig. 2.1.29** Three dimensional perspective of proton transference number against oxygen activity and water activity of  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  at 800°C (a), 700°C (b), and 600°C (c). [20]

**Fig 2.2.1** Configuration of the majority types of disorder of  $\text{SrCeO}_3$  doped with acceptors A on cation sites. Dashed line #1 represents a constant  $\text{H}_2\text{O}$  activity and #2 a constant oxygen activity. [21,22]

**Fig. 2.2.2** (a) Brouwer diagram of  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  under a constant  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ , (b) Brouwer diagram of  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  under a constant  $p_{\text{O}_2}$  [17].

**Fig. 2.2.3** Schematic plot  $\sigma_{\text{tot}}$  vs  $p_{\text{O}_2}^{1/4}$  [24]

**Fig 2.2.4** Total conductivity of  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_3$  vs  $p_{\text{O}_2}^{1/4}$  under a constant  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  at different temperatures : (a)  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 6.2 \times 10^{-6}$  atm. and (b)  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.3 \times 10^{-2}$  atm. [21]

**Fig. 3.4** Thermodynamic state

**Fig. 3.5** Experiment paths of the experiment I

**Fig 3.6** Experiment paths of the experiment II.

**Fig. 4.1.1** SEM image of both specimens, BZY w/o NiO (a) and BZY with 1wt% NiO (b).

**Fig. 4.1.2** XRD analysis of both specimens, BZY w/o NiO and BZY with 1wt% NiO

**Fig. 4.1.3** XRD analysis of  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  sintered body.

**Fig. 4.1.4** SEM image of  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  surface.

**Fig 4.2.1** Typical electrical conductivity relaxations of BZYs upon hydration/dehydration at oxidizing atmosphere.

**Fig. 4.2.2** (a) Electrical conductivity relaxation of BZY w/o NiO and BZY with 1wt% NiO upon hydration at 700°C for comparison of the rates of relaxation and gas exchange. (b) upon dehydration.

**Fig. 4.2.3** Conductivity relaxation curves upon hydration,  $\log a_{\text{H}_2\text{O}} = -(2.80 \pm 0.10) \rightarrow -(2.30 \pm 0.18)$  at 700°C of BZY + 0 w/o NiO (a), of BZY + 1 w/o NiO (b).

**Fig. 4.2.4** Conductivity relaxation curves upon hydration,  $\log a_{H_2O} = -(2.88 \pm 0.02) \rightarrow -(2.22 \pm 0.02)$  at 800°C of BZY + 0 w/o NiO (a), of BZY + 1 w/o NiO (b).

**Fig. 4.3.1** Total equilibrium conductivity vs  $a_{H_2O}$  at various  $a_{O_2}$  conditions. BZY + 0 w/o NiO (a), BZY + 1 w/o NiO (b), at 700°C.

**Fig. 4.3.2** Total equilibrium conductivity vs  $a_{H_2O}$  at various  $a_{O_2}$  conditions. BZY + 0 w/o NiO (a), BZY + 1 w/o NiO (b), at 800°C.

**Fig. 4.3.3** Total Conductivities plot vs.  $\log a_{O_2}$  at fixed  $\log a_{H_2O}$

**Fig. 4.4.1** Open Cell Voltage measurement following path I(a) and Path II (b) for Experiment II at 700°C.

**Fig. 4.4.2** Open Cell Voltage measurement following path I (a), Path II (b), Path III (c) for Experiment I at 700°C

**Fig. 4.4.3** Open Cell Voltage measurement following path I(a) and Path II (b) for Experiment II at 615°C.

**Fig. 4.4.4** Open Cell Voltage measurement following path I (a) , Path II (b), Path III (c) for Experiment II at 615°C.

**Fig. 4.4.5** Open Cell Voltage measurement following path I (a) , Path II (b) for Experiment II at 700°C.

**Fig. 4.4.6** Open Cell Voltage measurement following path III for Experiment I at 700°C.

**Fig. 4.4.7** seal test

**Fig. 4.5.1** Open cell voltage of BZY + 1 w/o NiO with various humid atm. at 800°C.  $a_{O_2}$ ,  $a_{H_2O}$  of reference part are 0.21 and 0.006 respectively.

**Fig. 4.6.1** AC impedance results of  $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$  + 0 w/o NiO (a),  $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$  + 1 w/o NiO (b) in a Nyquist plot in the range of temperature 600°C – 300°C.

**Fig. 5.1.1** The conductivities of Grain interior and boundary vs.  $1/T$ . (a)  $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$  + 0 w/o NiO (b)  $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$  + 1 w/o NiO.

**Fig. 5.1.2** EDS spectrum of  $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$  + 1 w/o NiO as a sintering aid. [17]

**Fig. 5.1.3** Arrhenius plots of bulk, grain boundary conductivity measured by IS in wet Ar condition. [15]

**Fig. 5.1.4** The ration of grain boundary resistance to total resistance vs.  $1/T$ .

**Fig. 5.2.1** Conductivity relaxation upon hydration of BZY + 0 w/o NiO (a), BZY + 1w/o NiO (b) in air atm. at 700°C

**Fig. 5.2.2** Conductivity relaxation upon hydration of BZY + 0 w/o NiO (a), BZY + 1w/o NiO (b) in air atm. at 800°C.

**Fig. 5.2.3** Chemical Diffusivities of BZY + 0 w/o NiO vs  $p_{H_2O}$  at air (a), at  $\log a_{O_2} = -1.92 \pm 0.01$  (b),  $\log a_{O_2} = -2.778 \pm 0.012$  (c) at 700°C.

**Fig. 5.2.4** Chemical Diffusivities of BZY + 1 w/o NiO vs  $p_{H_2O}$  at air (a), at  $\log a_{O_2} = -1.92 \pm 0.01$  (b),  $\log a_{O_2} = -2.778 \pm 0.012$  (c) at 700°C.

**Fig. 5.2.5** Chemical Diffusivities of BZY + 0 w/o NiO vs  $p_{H_2O}$  at air (a), at  $\log a_{O_2} = -2.007 \pm 0.010$  (b),  $\log a_{O_2} = -2.700 \pm 0.010$  (c) at 800°C.

**Fig. 5.2.6** Chemical Diffusivities of BZY + 1 w/o NiO vs  $p_{H_2O}$  at air (a), at  $\log a_{O_2} = -2.007 \pm 0.010$  (b),  $\log a_{O_2} = -2.700 \pm 0.010$  (c) at 800°C.

**Fig. 5.2.7** Normalized conductivity curves of BZY + 0 w/o NiO at 700°C (a), 800°C (b).

**Fig. 5.2.8** Normalized conductivity curves of BZY + 0 w/o NiO at 700°C (a), 800°C (b).

**Fig. 5.2.9** Monotonic relaxation of electrical conductivity in reducing atmosphere and calculated chemical diffusivity of  $H_2O$  (a) BZY +0 w/o NiO (b) BZY + 1 w/o NiO at 700°C.

**Fig. 5.2.10** Monotonic relaxation of electrical conductivity in reducing atmosphere and calculated chemical diffusivity of  $H_2O$  (a) BZY +0 w/o NiO (b) BZY + 1 w/o NiO at 800°C.

**Fig 5.2.11** Chemical diffusivities vs.  $p_{O_2}$ , BZY + 0 w/o NiO (a), BZY + 1 w/o NiO (b).

**Fig. 5.3.1** Brouwer diagram under a constant  $PO_2$  but reducing

atmosphere neglecting hole concentration.

**Fig. 5.3.2** Equilibrium conductivities plot vs  $p_{H_2O}$  at reducing atmosphere,  $-20 < \log a_{O_2} < -13$ , (a) BZY + 0 w/o NiO. (b) BZY + 1 w/o NiO.

**Fig. 5.3.3** 2-variable fitting results of total conductivities at 700°C, BZY + 0 w/o NiO (a), BZY + 1 w/o NiO (b).

**Fig. 5.3.4** 2-variable fitting results of total conductivities at 800°C, BZY + 0 w/o NiO (a), BZY + 1 w/o NiO (b).

**Fig. 5.3.5** 3-dimensional plot of partial conductivities (a) and defect concentrations (b), at 700°C, BZY + 0 w/o NiO.

**Fig. 5.3.6** Defect concentrations vs.  $\log a_{O_2}$  at fixed  $\log a_{H_2O} = -2.2$  (a) and  $-4.7$  (b), vs.  $\log a_{H_2O}$  at fixed  $\log a_{O_2} = -0.67$  (c) and  $-20$  (d) of BZY + 0 w/o NiO at 700°C.

**Fig. 5.3.7** Defect concentrations vs.  $\log a_{O_2}$  at fixed  $\log a_{H_2O} = -2.2$  (a) and  $-4.7$  (b), vs.  $\log a_{H_2O}$  at fixed  $\log a_{O_2} = -0.67$  (c) and  $-20$  (d) of BZY + 1 w/o NiO at 700°C.

**Fig. 5.3.8** Defect concentrations vs.  $\log a_{O_2}$  at fixed  $\log a_{H_2O} = -2.2$  (a) and  $-4.7$  (b), vs.  $\log a_{H_2O}$  at fixed  $\log a_{O_2} = -0.67$  (c) and  $-20$  (d) of BZY + 0 w/o NiO at 800°C.

**Fig. 5.3.9** Defect concentrations vs.  $\log a_{O_2}$  at fixed  $\log a_{H_2O} = -2.2$  (a) and  $-4.7$  (b), vs.  $\log a_{H_2O}$  at fixed  $\log a_{O_2} = -0.67$  (c) and  $-20$  (d) of BZY + 1 w/o NiO at 800°C.

**Fig. 5.3.10** Comparisons of Hydration equilibrium constants with the results from other researchers.[5,14,15]

**Fig. 5.3.11** Chemical diffusivities from kinetic analysis and equilibrium conductivity analysis, for hydrogen and oxygen of BZY + 0 w/o NiO at 700°C.

**Fig. 5.3.12** Chemical diffusivities from kinetic analysis and equilibrium conductivity analysis, for hydrogen and oxygen of BZY + 1 w/o NiO at 700°C.

**Fig. 5.3.13** Chemical diffusivities vs.  $\log a_{O_2}$  and calculated lines of BZY + 0 w/o NiO (a), BZY + 1 w/o NiO (b), at 700°C



**Fig. 5.3.14** Calculated chemical diffusivity of H and O vs. oxygen activity. And star-shaped symbols is chemical diffusivity of O from 2-fold fitting results.

**Fig. 5.3.15** Simulations of conductivity relaxation upon oxidation air to O<sub>2</sub> (a) wet atm. (b) dry atm.

**Fig. 5.4.1** Calculated proton conductivities vs.  $\log a_{H_2O}$  at fixed  $a_{O_2} = 0.21$ , 700°C (a), 800°C (b).

**Fig. 5.4.2** Proton transference number vs.  $\log a_{H_2O}, \log a_{O_2}$  of BZY + 0 w/o NiO (a), of BZY 1 w/o NiO (b) at 700°C.

**Fig. 5.4.3** Proton transference number vs.  $\log a_{H_2O}, \log a_{O_2}$  of BZY + 0 w/o NiO (a), of BZY 1 w/o NiO (b) at 800°C.

**Fig. 5.4.4** Protonic conductivities of BZY + 0 w/o NiO, BZY + 1 w/o NiO, BCZY[25].

**Fig. 5.5.1** Open-circuit voltage measurement results at 700°C (a) 615°C (b).

**Fig. 5.5.2** Decays of open-cell voltage vs. time, when the chemical potential gradient of oxygen imposed (a), when the chemical potential gradient of H<sub>2</sub>O imposed (b).

**Fig. 5.5.3** Decays of open-cell voltage vs. time, overall procedure (a), especially exploded view when the chemical potential gradients removed (b).

**Fig. 5.5.4** Open-cell voltage E vs. time of the galvanic cell,  $a'_{O_2} | LiNbO_3 | a''_{O_2} (=0.21)$ .  $a'_{O_2}$  was initially 0.21, then suddenly lowered to  $a'_{O_2} = 10^{-4.4}$  at t=0 and finally back to  $a'_{O_2} = 0.21$  at t=50h. The inset shows the temporal variation of E from the moment of lowering  $a'_{O_2}$  in a finer time scale.[37]

**Fig. 5.5.5** Open-cell voltages vs.  $\ln a_{H_2O}$  at 3 fixed  $a_{O_2}$ . The solid lines indicate polynomial fit lines.

**Fig. 5.5.6** Comparison of proton transference numbers by means of OCV measurement and Conductivity analysis. (a)  $\log a_{O_2} = -0.67$  (b)  $\log a_{O_2} = -2.01 \pm 0.01$  (c)  $\log a_{O_2} = -2.70 \pm 0.01$  at 800°C

# List of Tables

**Table 2.2.1** Defect concentrations via Brouwer approximation. [17]

**Table 4.1.1** Sintering information of  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

**Table. 5.2.1** Kinetic parameters of  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 0$  w/o NiO and 1 w/o NiO at 700°C, as evaluated from conductivity relaxations upon hydration in fixed  $p\text{O}_2$ , air.

**Table 5.2.2** Kinetic parameters of  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 0$  w/o NiO and 1 w/o NiO at 700°C, as evaluated from conductivity relaxations upon hydration in fixed  $p\text{O}_2$  (air).

**Table 5.3.1** Calculated properties of 700°C from 2-variable fitting.

**Table 5.3.2** Calculated properties of 800°C from 2-variable fitting.

**Table 5.3.3** Hydration equilibrium constants comparison to other works [5,8] at 700°C

**Table 5.3.4** Hydration equilibrium constants comparison with other works [5,8] at 800°C

**Table 5.3.5** The comparison of Molar hydration enthalpy with the results of other works [5,8,14].

**Table 5.3.5** Self diffusivities of  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  at 700°C

**Table 5.3.6** Self diffusivities of  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  at 800°C

# 1. 서론

21 세기에 들어서면서 대체 에너지에 대한 관심이 매우 높아지고 있다. 이는 에너지 공급의 대부분을 차지하고 있는 화석 연료의 매장량에 한계가 있기 때문이며, 이에 대한 대안 중의 하나로 고체 산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cells)의 개발이 활발히 진행되고 있는 실정이다. 높은 효율 면에서 연료 전지는 에너지 재료를 연구하는 연구자들에게 매우 매력적인 연구분야이다. 보통 고체 산화물 연료전지의 전해질로 쓰이는 물질로 지르코니아( $ZrO_2$ )등의 산소 이온 전도성 산화물이 많이 연구되었는데, 이들은 모두  $800^{\circ}C$  이상의 높은 온도를 작동 온도로 요하는 단점이 있다. 따라서 연구자들은 고체 산화물 연료 전지의 작동 온도를 낮출수 있으면서도 높은 효율을 얻어야 하는 과제에 직면하였으며, 이에 대한 하나의 방안으로 산소 이온 전도체 대신, 고체 산화물 수소 이온 전도체를 전해질로 사용하는 연료 전지의 개발에 많은 관심이 집중되고 있다. 또한 수소 이온 전도체는 동일한 온도 조건에서 가장 높은 산소 이온 전도도를 나타내는 산화물보다 더 높은 전도도를 가지는 것으로 알려져 효율적인 측면에서도 연료 전지에 매우 적합한 전해질이 될 것으로 예상된다. 한편, 1980 년대 초, H. Iwahara[1]에 의해 페로브스카이트계  $SrCeO_3$ 의 수소 이온 전도성이 보고된 이후, 30 여년 동안  $SrCeO_3$ ,  $SrZrO_3$ ,  $BaZrO_3$ ,  $BaCeO_3$  등 다른 페로브스카이트계 산화물에서도 수소 이온 전도성이 발견되었으며, 결합 화학 이론을 바탕으로 페로브스카이트계 수소 이온 전도체의 전기적 특성과 포화 용해 수증기량 [2,3,4,5] 에 대한 연구가 주로 이루어지고 있다. 또한 수소 이온 전도 산화물은 물질 내부에 수소 이온을 포함하고 있지 않으면서 주변의 수증기 또는 수소 기체와 반응하여 수소 이온이 물질 내부로 인가됨으로써 결합 및 나뉠 전하로 존재할 수 있게 되는데, 이는 여러 학자들의 순수한 지적 호기심을 불러일으킬만한 흥미로운 사실이다. 최근 본 연구실의 선행 연구에서는 페로브스카이트계 수소이온전도체에 대해 수화 반응 기구를 새로운 메커니즘으로 규명하였다 [4-6,12]. 기존의 수화반응 메커니즘은 표면에서 물질 내부까지 하나의 안정화 시간을 가지는 수증기 분자의 화학 확산으로 이해하였다. 하지만 상대적으로 산화분위기,

즉 정공의 전기 전도도를 무시할 수 없는 영역에서의 수소 이온 전도체의 특이한 전기전도도 안정화 곡선은 새로운 수화반응 메커니즘을 규명하지 않고는 설명이 되지 않는 안정화 거동이었다. 페로브스카이트계 수소이온전도체는 상대적으로 습한 분위기에 노출될 때, 전기 전도도는 급격한 감소를 보이다 최소 값을 나타낸 후, 느린 증가를 보이며 평형 값으로 수렴하는 안정화 거동을 보인다. 이에 대해서 본 연구실의 선행연구에서는, 수소와 산소가 물질 표면에서 분리되어 서로 독립적으로 정공과 쌍을 이루어 확산하는 것으로 설명하였다. 즉 초기의 빠른 감소는 수소의 빠른 화학 확산 계수를, 느린 증가는 산소의 느린 화학 확산 계수를 반영하는 것이다. 수소 이온 전도체의 이러한 수증기 분압의 변화에 따른 전도도 안정화 현상에 대해 ‘2-fold nonmonotonic behavior via decoupled diffusions of H and O from  $H_2O$ ’라 명명하였다. 또한 이러한 메커니즘에 의해 수화 반응이 일어난다면, 수소와 산소는  $H_2O$  분자가 수화 반응에 의해 확산하는 것처럼 정량비로 시편내부로 인가되지 않는다는 것을 의미한다. 즉 열중량분석법 (Thermal Gravimetric Analysis) 과 같은 방법이 페로브스카이트계 수소 이온 전도체에 대해서는 무의미할 수 있다는 예상을 할 수가 있으며, 실제로  $D_2O$  와  $H_2O$  의 질량차이를 이용하여 Yamazaki 는 수소 이온과 산소 이온이 정량적으로 시편 내부로 인가되지 않는다는 것을 실험적으로 증명한 바 있다[7]. 따라서 본 연구에서는 여러 선행연구자들이 사용하였던 [8-10,11], 평형 전기 전도도 값을 이용하여 수화 반응 평형 상수 등을 계산하는 방법을 택하여 가장 수소 이온 전도도가 높다고 알려진 반개들인  $BaZrO_3$  의 각 전하 나르개의 부분 전기전도도 등 전기적 특성에 대해 분석할 것이다.

또한 전기 전도도 안정화 곡선을 통하여, 수소와 산소의 화학 확산계수와 표면 반응 상수 등을 얻어, 반개들인  $BaZrO_3$  의 반응속도론적인 특성의 이해를 도울 것이다. 앞서 설명한 2-fold kinetics 가 정공의 전기 전도도에 의해 나타나는 것으로 사료되기 때문에 정공의 전기전도도가 가장 크게 영향을 받는 산소 분압에 따라 수화 반응 시, 전기 전도도의 안정화 곡선이 어떻게 달라지는가를 관찰하고, 이에 대한 논의를 해보려 하며, 선행 연구에서는 난(難) 소결성으로도 잘 알려진  $BaZrO_3$  를 NiO 를 소결 조제로

사용하여 치밀한 소결체를 제조한 바 있는데 [12], 소결 조제가 반개들인  $\text{BaZrO}_3$  의 전기적, 속도론적 특성에 어떠한 영향을 미치는가에 대해서도 함께 분석을 하여,  $\text{BaZrO}_3$  의 난 소결성을 해결하려는 연구에 도움이 되고자 한다.

또한 수소 이온 전도체와 같이, 전하 나르개 이온이 두 개 이상의 다(多)성분계 (Multinary system) 에서의 열린회로기전력이 경로와 시간에 의존하는 함수라는 논문[13]에 대해서 논의하고 이를 직접 전하 나르개가 두 개 이상의 Multinary system 인 수소이온전도체,  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  를 이용하여 이 논문의 결과를 실험적으로 증명 해보려 한다.

## 2. 문헌 연구 및 이론

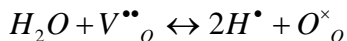
### 2.1 문헌 연구

#### 2.1.1 페로브스카이트계 수소 이온 전도체의 연구 동향

1980 년대 초, H. Iwahara 에 의해 페로브스카이트 산화물의 수소 이온 전도성이 발견된 이후 [1], 페로브스카이트 타입 수소 이온 전도체에 대한 방대한 연구가 이루어졌다. 처음 Iwahara [1]에 의해 발견된 수소 이온 전도체는 페로브스카이트계 수소 이온 전도체인  $\text{SrCeO}_3$  로, Fig. 2.1.1 과 같이 농도차 전지 실험을 통해서 밝혀졌다. 이후의 연구는 주로 받게 들인 페로브스카이트계 연구에 대해서 이루어졌으며, T. Norby [2,33]는 열린 회로 기전력을 통하여 수소 이온의 나름수를 예상하기도 하였다. 특히 수소 이온의 용해도는 열중량 분석법을 통해서 많이 이루어졌다 [3,4,5]. F. Krug 등은 Fig. 2.1.2 와 같이 Yb 을 5 mol% 도핑한  $\text{SrCeO}_3$  를 일정한 온도와 산소 분압 (air atm.) 에서, 수증기 분압을 바꿔가며 질량 변화를 측정하였다. 측정한 질량 변화는 모두 수증기가 시편 내부로 들어가서 생기는 질량 변화라 가정하였다. 즉, 다음과 같은 식처럼 질량 변화를 수증기의 몰수로 환산하고, 수소 이온의 몰수는 그의 2 배로 가정한 것이다 [3].

$$[H^\bullet] = 2[H_2O] \quad (2.1.1)$$

또, 다음과 같은 수화 반응을 지배하는 수화 반응 평형 상수를,



식 (2.1.2)와 같이 정의하고,

$$K = \frac{[H^\bullet]^2}{[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]P_{H_2O}} \quad (2.1.2)$$

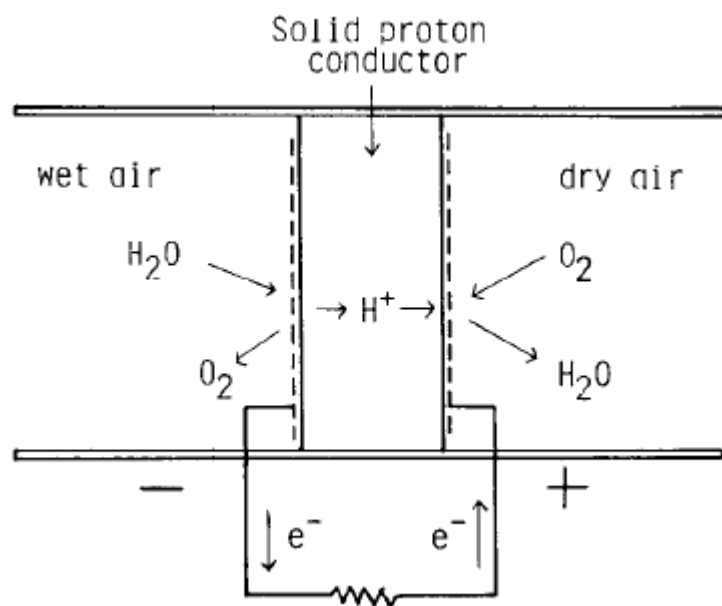
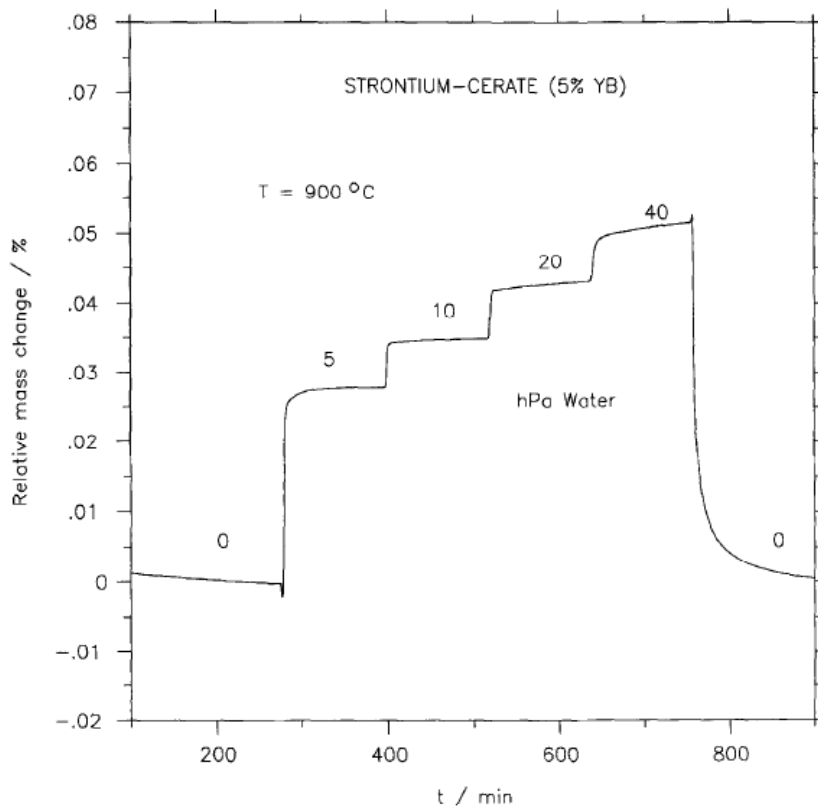


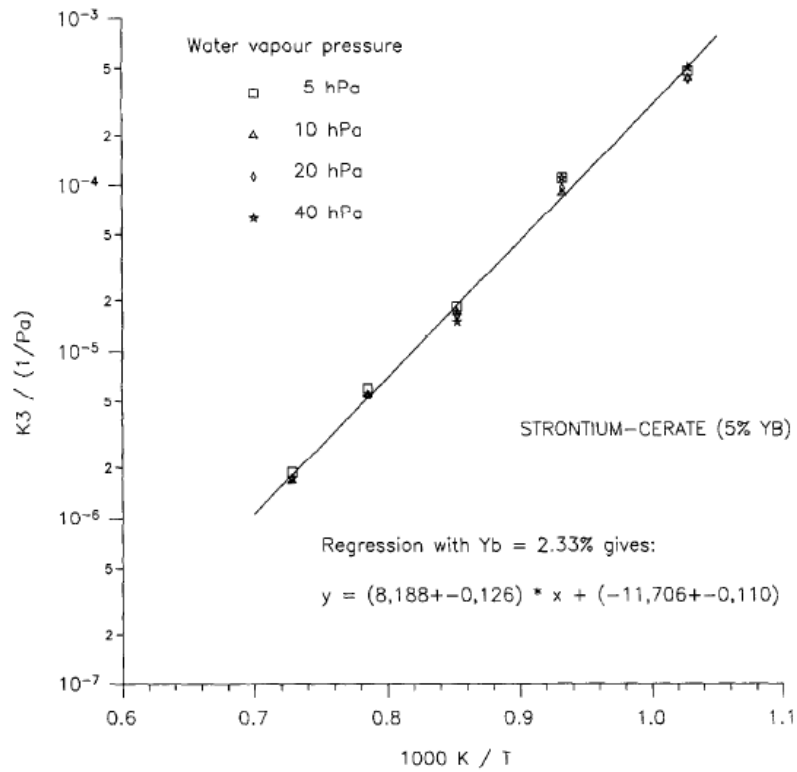
Fig. 2.1.1 Concept of steam concentration cell [1].



**Fig. 2.1.2** A typical thermogravimetric experiment. The temperature is kept constant, the water pressure is changed from  $\sim 0$  kPa to 0.5 kPa, 1kPa, 2 kPa, 4kPa and again to  $\sim 0$  kPa and the mass change is observed at air atm. [3]



온도에 대하여 Fig. 2.1.3 과 같이 수화 반응 평형 상수를 계산해 내기도 하였다. 수화 반응 평형 상수는 온도만의 함수이므로, 온도의 역수에 대한 그래프의 절편과 기울기로부터 그 수화 반응 엔탈피와, 엔트로피도 역시 각각 구할 수 있다. F. Krug 등이 구한  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ 의 수화 반응 엔탈피와 엔트로피는 각각,  $-157 \text{ kJ/mol}$ ,  $-128 \text{ J/molK}$  였다. K.D Kreuer 는 교류 임피던스를 이용하여 여러 페로브스카이트계 수소 이온 전도체의 입자와 입계의 전기 전도도를 분리하였다[4]. 이 때, 분리된 입자의 전기 전도도는 수소 이온 전도도로 모두 가정되었는데, 측정된 분위기가 질소 분위기였다는 것과, 저온 영역이라는 것, 상대적으로 높은 수증기 분압하에서 측정하였기 때문에, 이러한 가정도 가능할 것이라 생각된다. 측정된 전기 전도도는 Fig. 2.1.4 에 나타내었다. 또 K.D Kreuer 는 열중량 분석법도 함께 시행하여 수소 이온의 용해도도 함께 구하였는데 [4] 이는 Fig. 2.1.5 에 나타내었다. 이 때 Kreuer 가 사용한 열중량 분석법을 사용한 방법은 앞서 F. Krug 이 사용한 방법과 조금 다르다. F. Krug 은 일정한 온도에서 수증기 분압을 변화시키며 일어나는 질량의 변화를 기록하여 그것을 수증기의 몰수로 환산했던 반면에, K.D. Kreuer 는 일정한 수증기 분압 하에서, 온도를 변화시키며 일어나는 질량 변화를 기록하여 수증기의 몰수로 환산하였다. K.D Kreuer 가 사용한 방법은 수화 반응이 발열 반응임을 고려하면, 충분히 문제가 없는 것처럼 보이지만, 수소 이온 전도체는 산소 분압에도 민감하게 반응하는 산화물이다. 따라서 온도의 변화에 따른 추가적인 산화/환원 반응에 의한 질량 변화를 무시했다는 점에서 수소 이온의 농도는 과대/과소 평가될 수 있는 여지가 있는 방법이라고 생각한다. 이에 의해 발생하는 문제점에 대해서는 2.1.3 페로브스카이트계 수소 이온 전도체의 결함 구조 분석 부분에서 여러 문헌을 예를 들어 고찰해보고자 한다. 따라서 K.D Kreuer 는 전기 전도도와 농도에 대한 값을 구할 수 있었기 때문에, 이를 외삽(Extrapolation)하여 더 높은 온도의 영역에서의 수소 이온 전도도를 예상할 수 있었다. 결과, Fig 2.1.6[6]에서 볼 수 있듯이 페로브스카이트계 수소 이온 전도체가 가장 높은 전기 전도도를 보이며 그 중  $\text{BaZrO}_3$ 가 가장 높은 수소 이온 전도도를 보여 이에



**Fig. 2.1.3** Equilibrium constant obtained for the effective dopant concentration versus the inverse temperature. From the slope the enthalpy for the solution of water is obtained.[3]

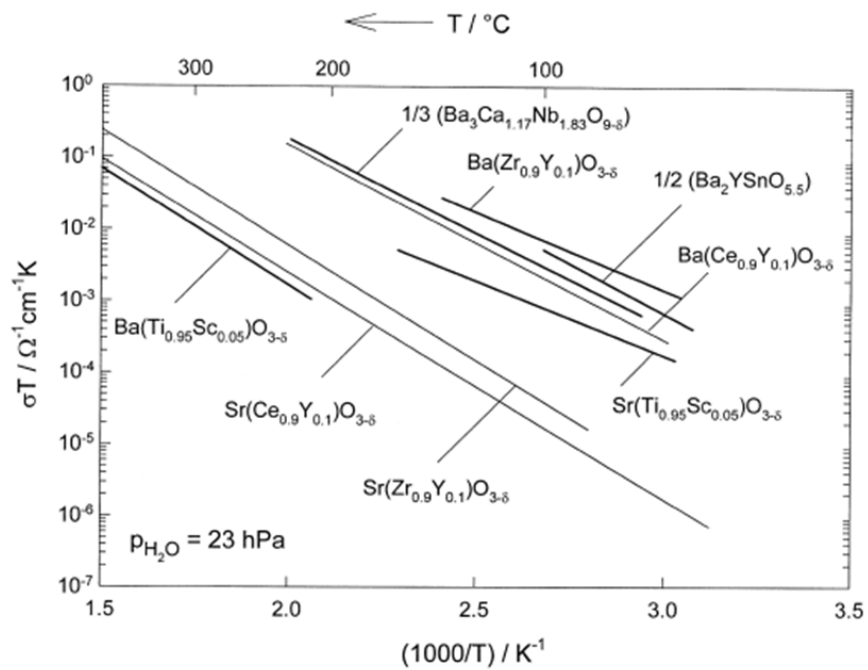


Fig. 2.1.4 Proton conductivities of different perovskite-type oxides. [4]

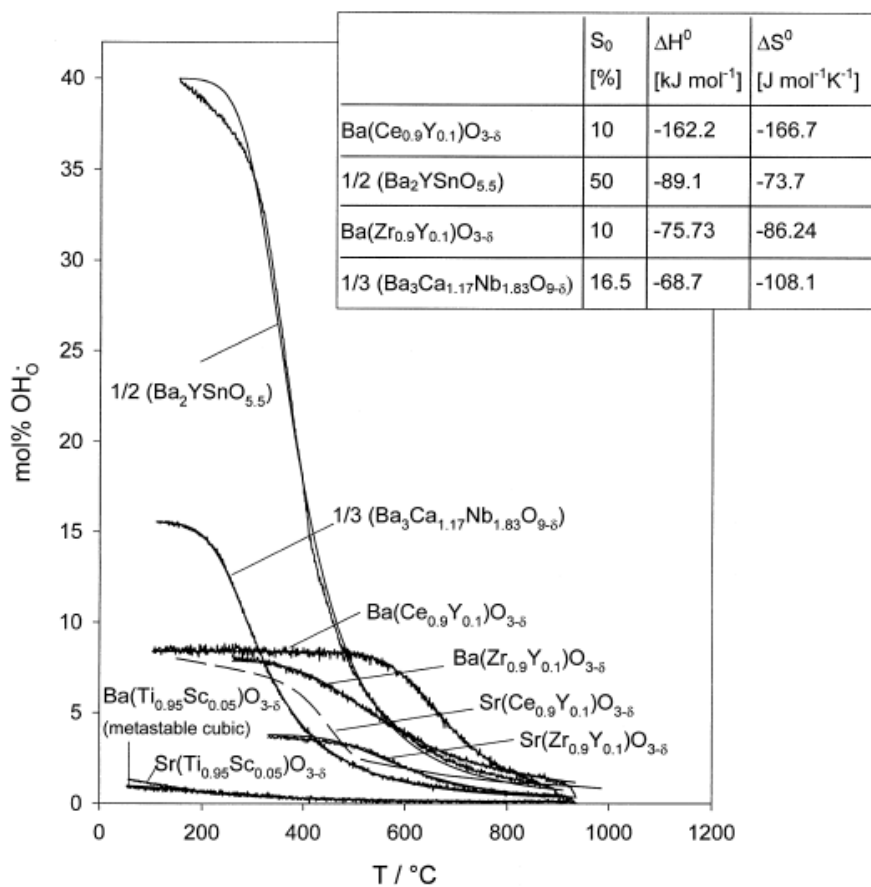
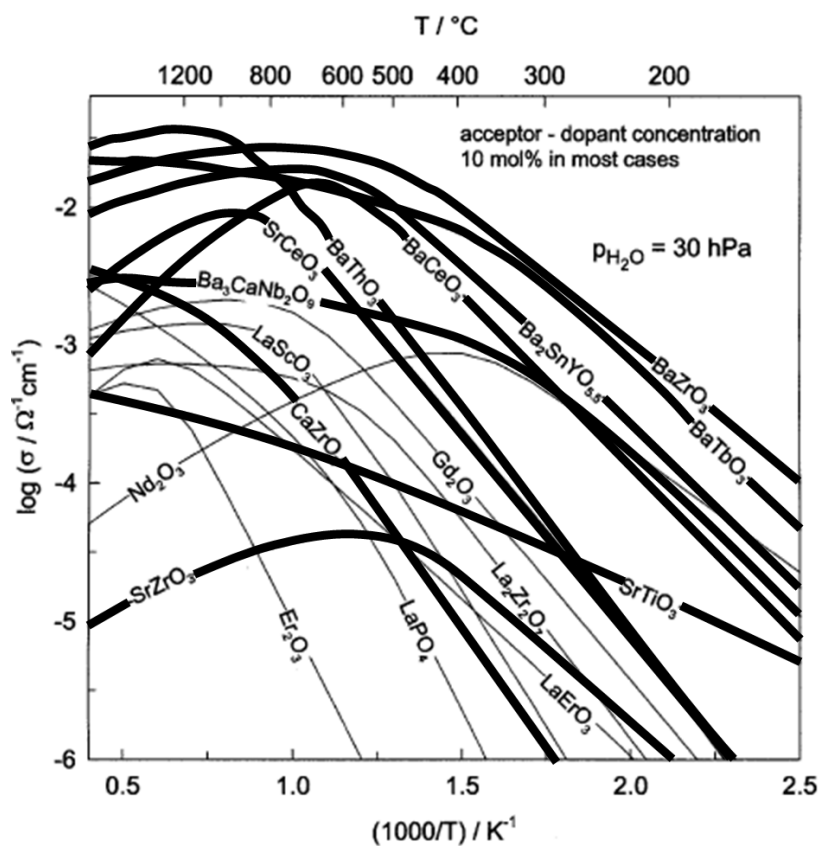


Fig. 2.1.5 Hydration isobars for different perovskite-type oxides. [4]



**Fig. 2.1.6** Proton conductivities of various oxides as calculated from data on proton concentrations and mobilities, according to Norby & Larring (type of dopant not indicated, for source data[34]). Conductivities of oxides with perovskite-type structure are shown by bold lines. [6]

대한 관심이 높아지고 있다. 또한 다른 페로브스카이트계 수소 이온 전도체 보다 월등히 뛰어난 화학적 안정성[7]은 CO-CO<sub>2</sub> 분위기에서도 화학적 분해(Decomposition)가 되지 않고 잘 구동될 수 있음을 의미한다.

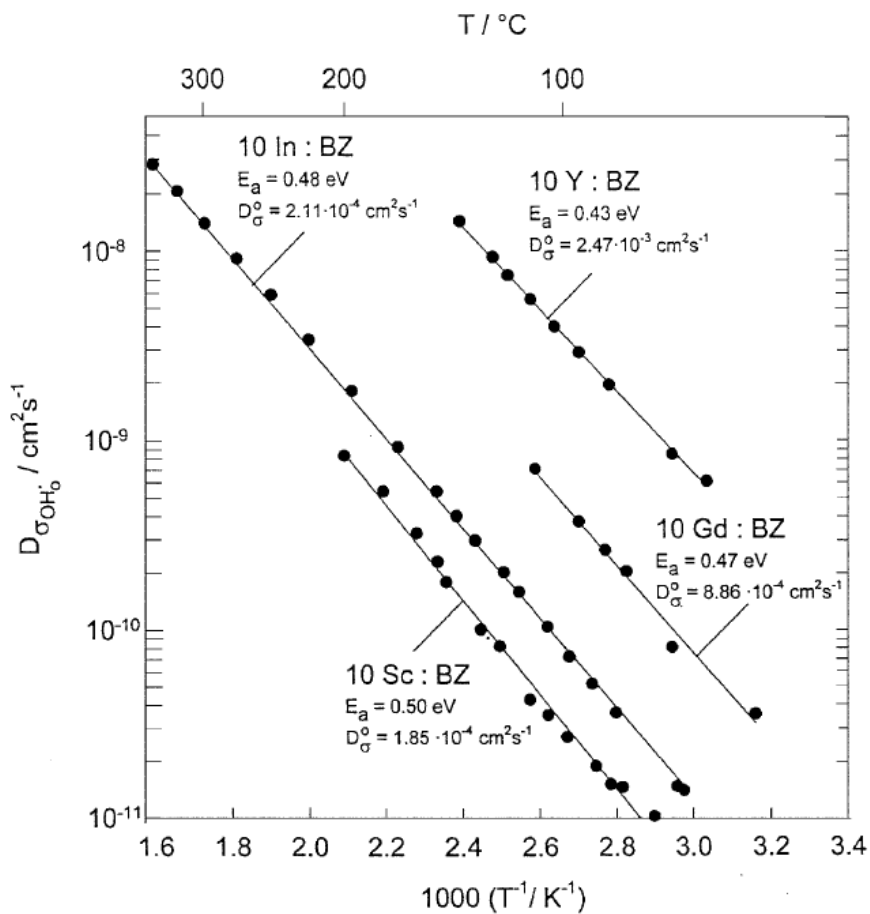
이후, 수소 이온 결합의 형성에 꼭 필요한, 산소 이온 빈자리를 만들어 줄 반개에 대한 연구가 진행 되었는데, Fig 2.1.7 [5]에서 보듯이 Y(Yttrium)이 반개 역할을 할 경우 다른 반개 종류보다 수소 이온의 이동도가 더 크고, 활성화 에너지 (Activation energy)도 가장 낮다는 것을 알 수 있다. 따라서 연구된 반개 종류 중 Y 이 가장 수소 이온의 형성 또는 이동에 가장 좋은 물성을 보인다 할 수 있다. Fig 2.1.8[5]은 Y 이 어느 정도 함량 도핑 되었을 때 가장 높은 수소 이온 이동도를 나타내는 가를 나타낸다. 그림으로부터 10 mol%와 20 mol% 농도가 가장 적절한 첨가 농도임을 알 수 있었다.

한편, Schober and Bohn [8]은 TGA 와 열린 회로 기전력을 이용하여 10 mol% Y-doped BaZrO<sub>3</sub> 의 수증기 용해도 및 수소 이온의 나름 상수를 구하고자 시도하였다. Fig. 2.1.9 와 같이 고정된 온도에서 수증기 분압을 변화시키며 일어나는 질량 변화를 수증기의 물로 환산하여 수증기 용해도를 측정하였으며, 또한 Fig. 2.1.10 과 같이 열린 회로 기전력을 높은 산소 분압 영역과, 낮은

산소 분압 영역에서 측정한 후, 수소 이온의 나름수를 계산하여 보고하였다. 실험 결과, 10 mol% Y-doped BaZrO<sub>3</sub> 의 수소 이온 용해도가 이론치에 매우 근접하는 결론을 얻을 수 있었다[8]. 또한 열린 회로 기전력을 통해서 낮은 산소 분압에서는 거의 순수한 수소 이온 전도체가 되지만, 높은 산소분압 영역에서는 정공의 전도도가 높아서 매우 작은 수소 이온 나름수를 가짐을 보고하였다. 또한 Fig. 2.1.11 과 같이 수소 멤브레인을 구성하여, 낮은 산소 분압에서, 10 mol% Y-doped BaZrO<sub>3</sub> 가 수소 펌프로 쓰일 수 있음을 보고하기도 하였다.

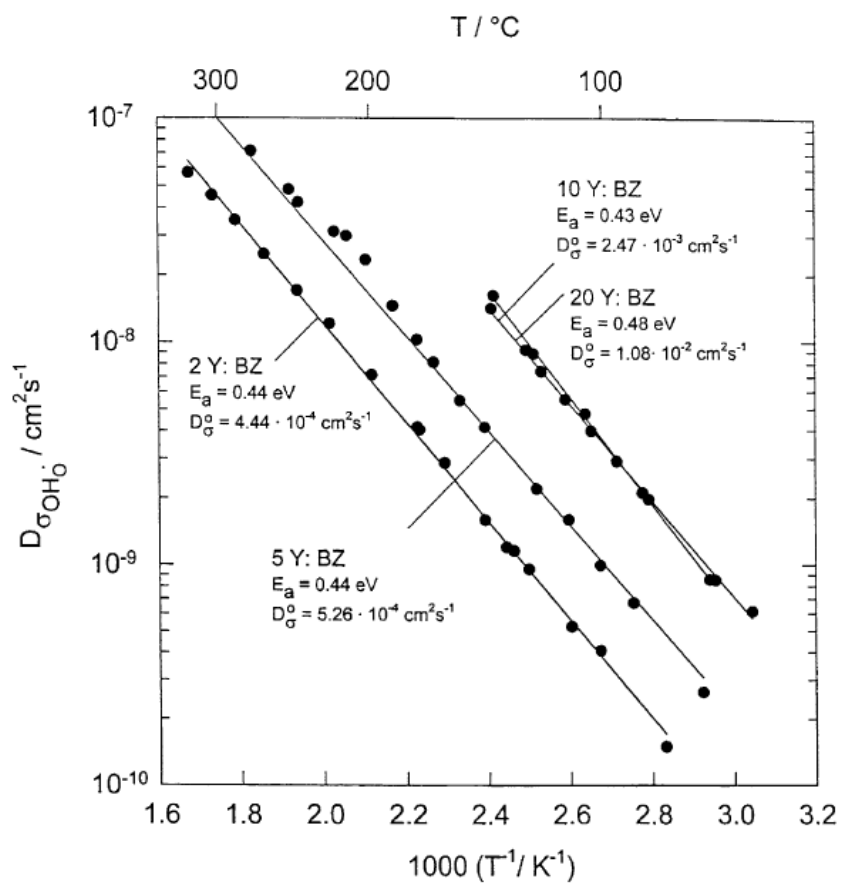
하지만 앞서 언급한 BaZrO<sub>3</sub> 의 장점들에도 불구하고, BaZrO<sub>3</sub> 에 대한 연구는 활발하지 못했는데 이는, BaZrO<sub>3</sub> 가 가지는 난(難)소결성과 느린 반응 속도론적 특성 때문이라고 생각 한다. 이러한 단점때문에 여러 연구자들이 적절한 평형 값을 구하지 못했을 수

있으며, 또는 구한 값들이 연구자마다 편차가 크게 보고되고 있다. 본 논문에서는 이러한 이유에 대해서 고찰하여 보고, 적절한 실험을 통해 결과에 접근해보고자 한다. 실험은 가장 좋은 물성을 보였던 [5] Y 을 20 mol% 첨가하여 제조한  $\text{BaZrO}_3$  를 이용하였다.



**Fig. 2.1.7** Diffusivity of protonic defects in BZ with different kinds of dopants. [5]





**Fig. 2.1.8** Diffusivity of protonic defects in BZ with different concentrations of Y as acceptor dopant. [5]

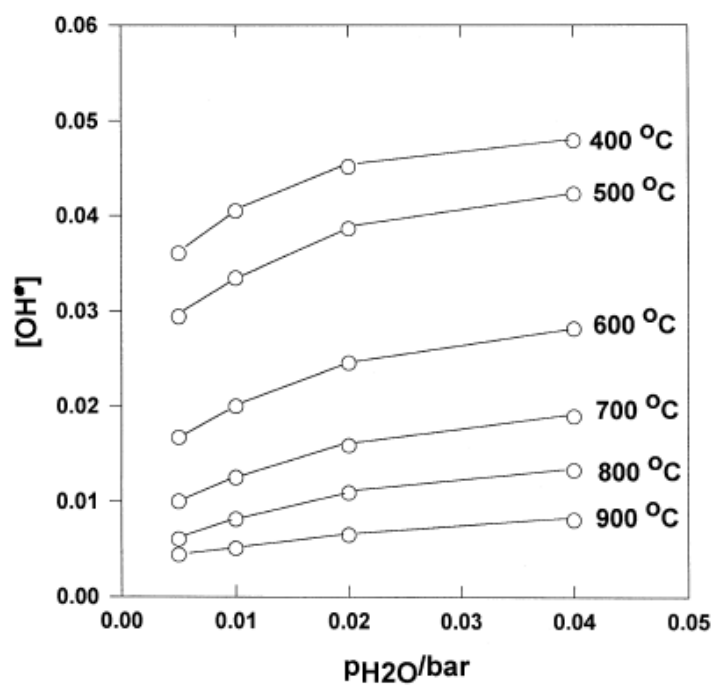
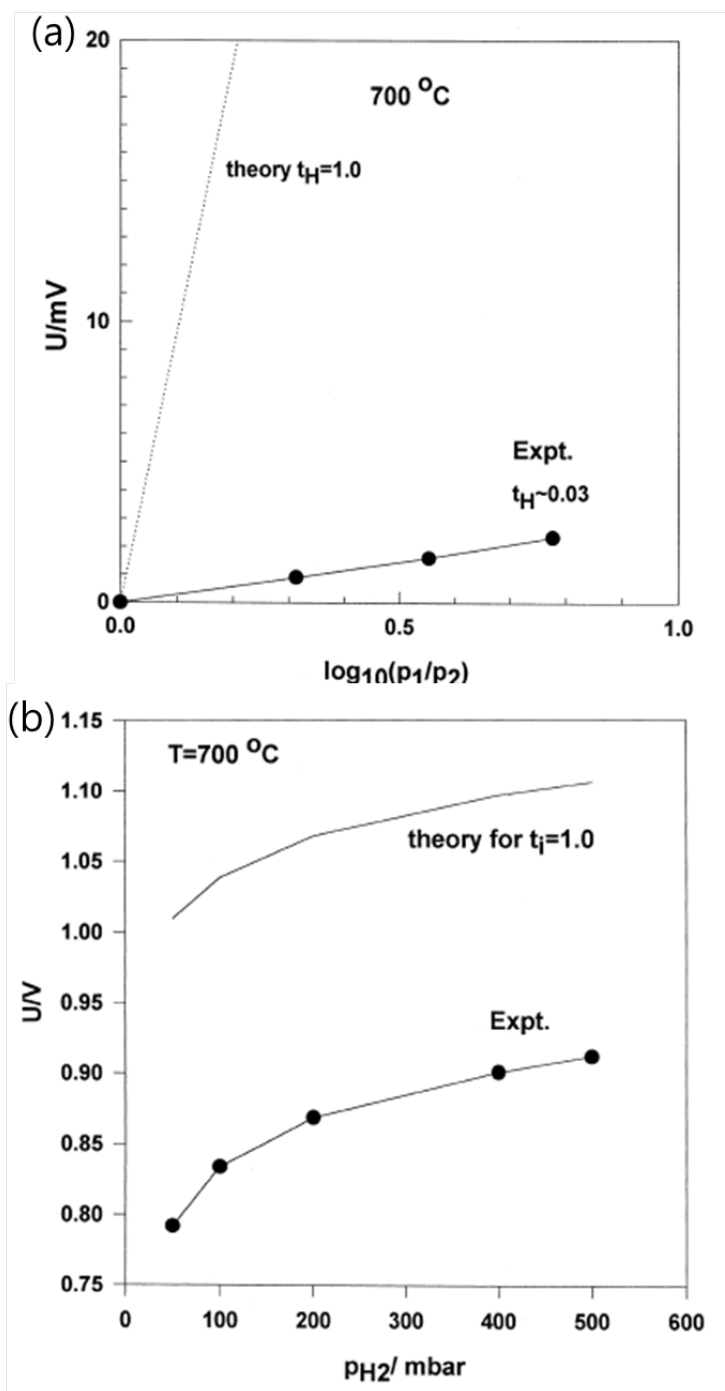


Fig. 2.1.9 Thermogravimetric results of water vapor uptake of BZY10 at air atmosphere. [8].



**Fig. 2.1.10** Electrochemical cell measurements using BZY10 at rather high level  $p_{\text{O}_2}$  (a), low level  $p_{\text{O}_2}$  (b) [8].

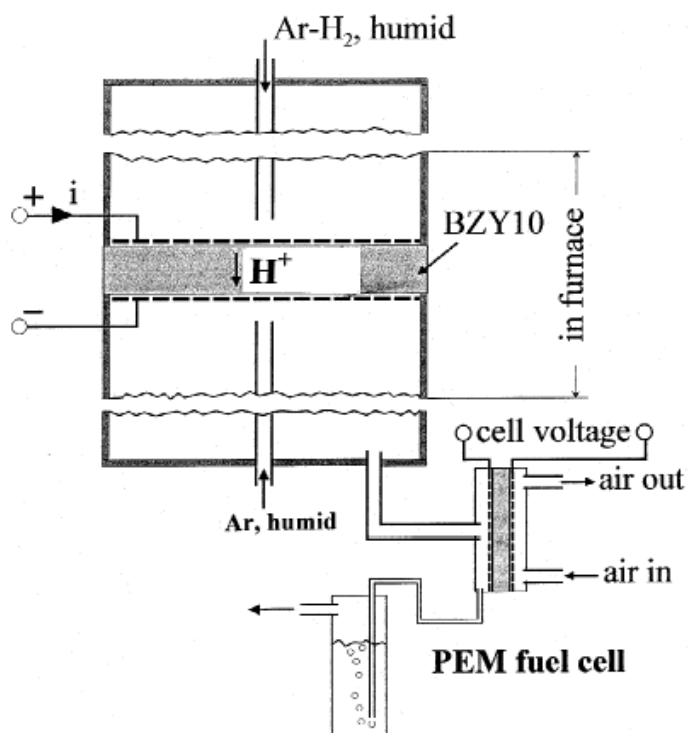


Fig. 2.1.11 Schematic of a hydrogen pumping experiment using an imposed current  $i$  [8].

### 2.1.2 페로브스카이트계 수소 이온 전도체의 수화 반응 기구

페로브스카이트계 수소 이온 전도체는 주변의 수증기 분자 또는 수소 분자와 반응하여 수소 이온이 시편 내부로 들어가는 수화 반응을 한다. 일반적으로 수소는 산소와 반응하여 물 분자를 만들기 때문에 실험에 있어, 수소 분압을 열역학적 조건으로 사용하여 시편의 특성을 연구하기는 매우 어려운 일이다. 즉, 수소 분압을 바꿔주게 되면 산소 분압도 같이 변하기 때문에 온전히 수화 반응만에 의한 정보를 얻기가 힘들기 때문이고, 이러한 경우 온전히 수화 반응 기구에 대한 고찰을 하기 어렵다. 따라서 본 실험에서는 수증기 분압을 열역학적 조건으로 정하여 실험을 진행하였다.

먼저 수소 이온 전도체가 평형 상태에 있는 수증기 분압보다 더 높은, 또는 더 낮은 수증기 분압에 노출되었을 때 어떠한 반응기구를 통해 수소 이온이 인가 되는지에 대한 이해가 필요하다. 평형 상태에 도달해 있는 페로브스카이트계 수소 이온 전도체가 주변의 수증기 분압이 변화하면, 시편 내부의 결함들의 농도는, 변화한 새로운 열역학적 조건에서의 평형 상태를 향해 안정화하게 된다. 즉, 새로운 열역학적 조건에서의 평형 결함 농도를 찾아가게 되는 것이다. 이 때 결함 농도의 변화는 전기 전도도를 시간에 따라 측정함으로써 전기 전도도의 안정화 곡선을 얻어 예측할 수 있다. 예컨대 수소 이온 전도체가 평형을 이루고 있는 수증기 분압이 더 높은 수증기 분압으로 변화하게 되면, 수소 이온 전도체의 전기 전도도 또한 각 결함들의 농도에 대한 함수이므로 새로운 열역학적 조건으로 평형 전기 전도도 값을 향해 안정화 하게 되는 것이다. 한편, 수소 이온 전도체에서 수증기 분압에 따른 전기 전도도의 안정화 곡선의 모양은 단조 곡선이 아닌 이중 근호( $\sqrt{\quad}$ )와 같은 모양으로 초기의 급격한 감소 이후 느린 증가를 통해 정상 상태에 도달하게 되는데 K.D. kreuer [9]가 주장한 수증기의 화학 확산으로는 설명되지 않는 거동이었다. 즉, 수소 이온과 산소 이온이 쌍을 이루어 (이극성 확산, Ambipolar diffusion) 시편 내부로 확산하는 수화 반응이라면 전기 전도도의 안정화 곡선은 단조곡선 (Monotonic curve)이 되어야 할 것이기 때문에 이러한 이중 근호 모양의 안정화 곡선 (Non-monotonic curve)에 대해서 해석을 하기 위해서는 새로운 수화 반응 기구의 제시가 필요하였다.

Yoo 등 [10-12] 은 BaCeO<sub>3</sub>, SrCeO<sub>3</sub> 에 대하여 이러한 이중근호 모양의 전기 전도도 안정화 곡선을 관찰하였고, 실험 분위기가 정공의 영향을 무시할 수 없는 산화 분위기였다는 것에 착안하여, 수소 이온과 산소 이온이 각각 정공과 쌍을 이루어 독립적으로 화학 확산하는 새로운 모델을 제시하였다. 다시 설명하면, 수증기 분압이 높아졌을 경우, 상대적으로 빠른 수소이온이 정공과 쌍을 이루어 확산하며 전체 전기전도도가 빠르게 감소를 하고, 상대적으로 느린 산소 이온이 정공과 쌍을 이루어 확산하는 것은 매우 느리게 증가하는 전기 전도도를 반영하는 것이다. 수증기 분압이 변화할 때의 수소 이온 전도체의 전기전도도 안정화 곡선에 대해서 Fig 2.1.12 와 Fig 2.1.13 에 나타내었다. 또한 이러한 곡선은 두 개의 안정화 시간(relaxation time)을 갖기 때문에, 이 곡선을 비선형 최소 자승법(Non-linear least square fit)을 이용하여 각 나뉠중의 화학 확산 계수를 정량적으로 보고하기도 하였다 [10-12]. 기존의 수화 반응 기구(2.1.3)와 새롭게 제시된 수화 반응 기구 (2.1.4a),(2.1.4b)를 표현하면 다음과 같다.



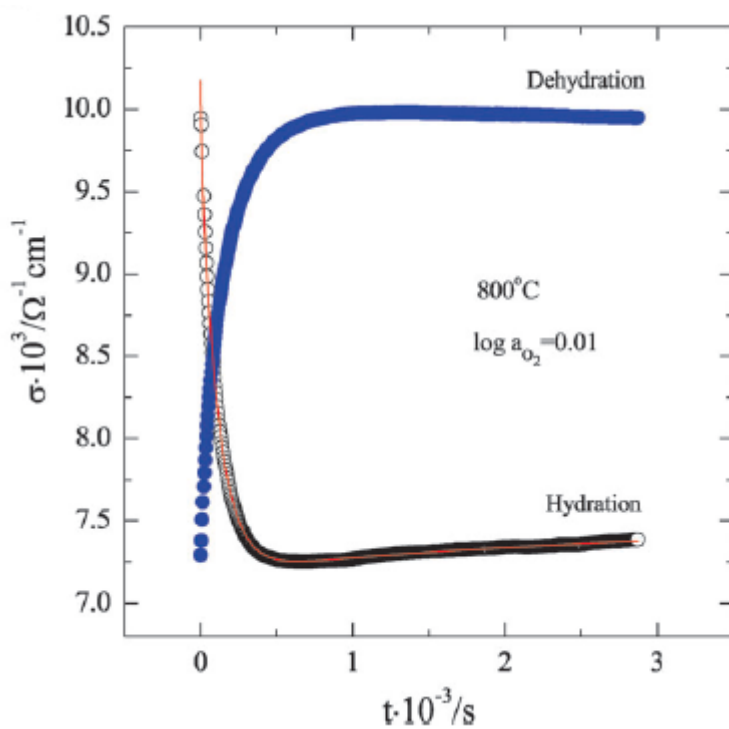
또한 최근 수화 반응이 발열 반응이라는 것을 이용하여 온도를 빠르게 변화시켜 전기 전도도의 안정화 곡선이 어떠한가에 대한 실험을 한 연구자 [13] 도 있다. 이를 Fig 2.1.14 에 나타내었다. 수화반응이 발열 반응이므로 온도를 빠르게 강온시키면 더 높은 수증기 분압에 시편을 노출시킨 것과 같은 효과로, 이중 근호 모양의 전기 전도도 안정화 곡선을 관찰할 수 있을 것이라 기대하였고, 이의 예상과 완벽히 일치하는 실험 결과를 얻었다. 즉, 온도가 낮아지게 되면 수소 이온 전도체 안의 수소 이온 농도는 더 높아지게 되고, 온도가 높아지게 되면 수소 이온의 농도가 더 낮아지게 되는 것이다. 이 연구자는 온도의 승온/강온 변화가 다 이뤄진 후에도 전기 전도도가 최대값을 보이고 감소하거나 (탈수화/승온), 최소값을 보이고 증가하는 (수화/강온) 거동을

발견하고 이 역시 온도의 승온과 강온에 따른 수화/탈수화 반응으로 설명할 수 있었다. 또한 이 전기 전도도의 곡선을 비선형 최소자승법으로 분석하여 수소와 산소의 화학 확산 계수를 정량적으로 보고할 수 있었는데, 이는 수증기 분압을 변화시켜 (등온 과정) 얻은 결과와도 상당히 일치함을 보였다. 하지만 온도의 승온/강온 과정을 매우 빠르게 이뤄줄 수 없다는 점 때문에 완전한 2-fold 의 전기 전도도 안정화 곡선이 아닌, 불완전한 2-fold 안정화 곡선을 얻을 수 밖에 없기 때문에, 온도의 승온/강온에 따른 전기 전도도 안정화 곡선을 비선형 최소 자승법으로 분석하는 것은 정확한 Kinetic parameter 를 도출하기 어려울 것으로 보인다. 다만 온도에 따라 시편에 수화/탈수화 반응이 진행된다는 것과 이로 인한 전기 전도도의 안정화 거동은 위에 설명한 수화 반응 기구를 더욱 확고히 해주는 결과라 할 수 있다. 이러한 수소 이온 전도체의 수화 반응 기구에 대해서 Yoo 등은 ‘Two-fold nonmonotonic relaxation behavior via decoupled chemical diffusions of H and O’ 라고 명명하였으며, 정공의 영향을 무시할 수 없는 산화 분위기에서의 수화 반응을 설명하는 것에 가장 적합하다 할 수 있다.

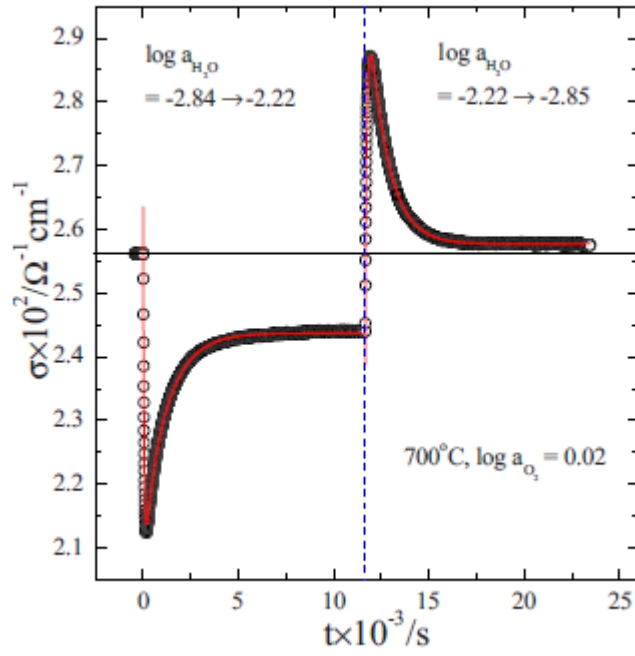
반면 수화 반응이 상대적으로 산화 분위기에서 수소 이온과 산소 이온이 각각 정공과 쌍을 지어 확산을 하기 때문에 정공의 전기 전도도가 무시 가능한 영역, 즉 강한 환원 분위기에서는 이와는 또 다른 수화반응기구를 가질 것으로 예상된다. 정공의 전기 전도도가 무시된다면, 전하 중성 조건을 만족하기 위해서 수소 이온과 산소 이온이 서로 짝을 지어 확산을 할 것으로 보이며 이 때의 전기 전도도 안정화 곡선은 이중 근호 모양의 곡선이 아닌 단조 곡선이 될 것으로 예상된다. 이러한 상황에서는 수화 반응 기구를, 앞서 설명한 K.D. Kreuer [9] 가 주장한 수증기 분자의 화학 확산으로 보는 것이 더 적합할 것이다.  $\text{BaCeO}_3$  의 수화/탈수화 반응시 전기 전도도 안정화 곡선을 수증기 분압과 산소 분압에 대하여 측정한 결과를 Fig. 2.1.15 에 나타내었다[12]. 측정은 산소 분압과 수증기 분압 범위 각각,  $-4 \leq \log a_{\text{O}_2} \leq 0$ ,  $-4 \leq \log a_{\text{H}_2\text{O}} \leq -2$  에서 이루어졌다. 연구자는 산소 분압을 ‘Oxidizing, Medium, Reducing’ 의 3 가지로 나누어서 전기 전도도 안정화 곡선의 변화를 설명하였다. ‘Oxidizing’ 분위기에서 뚜렷하게 2-fold 의 형태로 안정화하는

전기 전도도가 ‘Medium’ 분위기를 지나 ‘Reducing’ 분위기로 갈수록 점점 Single fold 의 형태로 변화하는 것을 볼 수 있다. 이 결과를 보고 예상할 수 있는 것은 측정 조건을 더 낮은 산소 분압으로 유지시키게 되면, 수화/탈수화 반응시의 전기 전도도의 안정화 곡선은 온전한 단조 곡선이 될 것이라는 것이다. 본 실험에서는 이를 확인하기 위해 산소 분압을 더 낮추어서 수화/탈수화 반응 시,  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 의 전기 전도도 안정화 거동을 측정하였다. 이에 대한 해석은 4. 결과 및 고찰에서 다루고자 한다. 또한 2-fold 의 산화 분위기에서의 전기 전도도 안정화 곡선을 이용하여  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 의 수소 이온과 산소 이온의 화학 확산 계수와 표면 반응 상수 등을 정량적으로 보고하고자 한다.

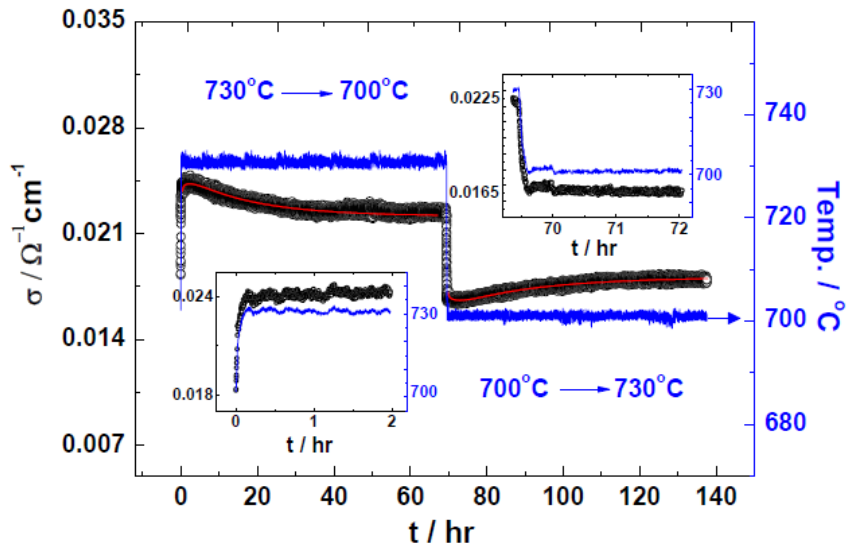




**Fig. 2.1.12** The conductivity relaxation over an extended period time upon hydration and dehydration between  $\log a_{\text{H}_2\text{O}} = -3.0$  and  $-3.6$  in the atmosphere of  $\log a_{\text{O}_2} = 0.01$  at  $800^\circ\text{C}$  [11]



**Fig. 2.1.13** Typical conductivity relaxation of BaCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>2.975</sub> upon hydration and then dehydration back at 700°C. [12]



**Fig. 2.1.14** Conductivity relaxation of  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  specimen upon changing the temperature up and down. [13]

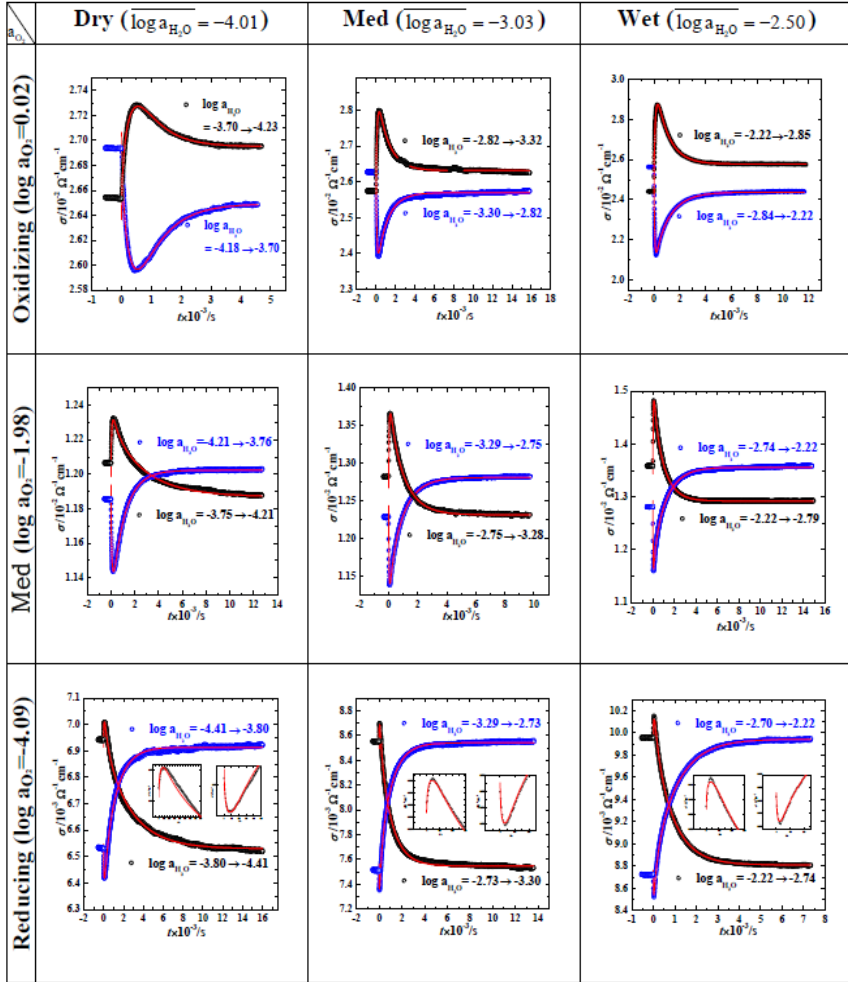


Fig. 2.1.15 Conductivity relaxations upon hydration and reverse of  $BaCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{2.975}$  at  $700^{\circ}C$  vs  $\log a_{O_2}$  and  $\log a_{H_2O}$ . [12]

### 2.1.3 페로브스카이트계 수소 이온 전도체의 결합 구조 분석

오랫동안 수소 이온 전도체의 특성을 결합 화학적인 측면에서 분석하려는 시도가 [2-5,8,14,30-32] 주로 이루어졌으며, 이는 수소 이온의 농도와 직접적으로 관련된 수화 반응 평형상수를 얻음으로써 결합 구조 및 결합 농도들을 분석하고, 이에 전기 전도도와 같은 독립적 물성을 결합하여 전하 나르개들의 이동도와 같은 물성까지도 분석하는 것이다. 따라서 수소 이온 전도체의 결합 화학을 이해하는 것은 곧 수화 반응 평형 상수를 아는 것이라도 해도 과언이 아닐 것이다.

수화 반응 평형 상수를 계산하기 위한 방법으로는 주로 열중량 분석법 (Thermo-gravimetric Analysis)이 사용되었다. Fig. 2.1.16 과 같이 수화 반응이 발열 반응임을 고려하여 일정한 산소 분압과 수증기 분압을 유지시키면서 온도를 승온 또는 강온 하며 질량의 변화를 관찰하고, 질량 변화를 시편 내부로 들어간 수증기의 몰로 환산하여 수화 반응 평형 상수를 계산하기도 하며 [14], Fig. 2.1.17 과 같이 일정한 온도와 산소 분압을 유지시키면서 수증기 분압을 변화시키며 질량의 변화를 분석하는 방법도 이용된다 [15].

한편 Fig. 2.1.18 과 같이 반개 들인  $\text{BaZrO}_3$  의  $\text{Y}_2\text{O}_3$  도핑 농도를 다르게 조절하여 열중량 분석법을 시행하고 Yttrium 이 20 mol% 도핑된  $\text{BaZrO}_3$  가 가장 큰 포화 용해 수증기량을 갖는다는 것을 정량적으로 보고하기도 하였다[5].

또한 반개 들인  $\text{BaZrO}_3$  의 보고된 수화 반응 평형 상수가 연구자마다 큰 편차를 보이고 있는데, 이를 Ba 부족 현상 때문이라고 설명한 연구자도 [16] 있다.  $\text{BaZrO}_3$  는 난(難)소결성으로 매우 잘 알려져 있어 여러 가지 소결조제들이 사용되기도 하는데,  $\text{BaZrO}_3$  의 난(難)소결성이 소결 중 일어나는 Ba 부족 현상 때문이며, Ba 부족 현상이 포화 용해 수증기량에 미치는 영향에 대해서 실험한 결과를 제시하였다. Fig. 2.1.19 에서 볼 수 있듯이 Ba 이 부족할수록 포화 용해 수증기량은 감소하는 것을 볼 수 있어, Ba 의 함량이 수소 이온의 용해도에 직접적인 연관을 갖는다는 것을 볼 수 있다. 따라서 산화물을 소결할 때 BaO 가 과량으로 들어간 분위기 파우더를 덮어주므로써 치밀한 소결체를 얻을 수 있다고 주장하였다 [16]. 또 여러 연구자들에 의해 계산된 수화 반응 평형 상수의 온도 의존성에 대해서도

다음과 같은 의견을 내었다. Fig. 2.1.20 을 보면 온도에 대해 하나의 기울기를 가질 것으로 예상되는 수화 반응 평형상수가 온도가 500°C 부근 이후부터 급격한 기울기 변화를 갖는 것을 볼 수 있다. 수화 반응 평형 상수에 로그를 취하였을 때,  $\log K_H$  의 온도의 역수에 대한 기울기는 수화 반응에 따른 엔탈피 변화이고, 그 절편은 엔트로피에 해당한다. 기울기와 절편이 변한다는 것은 온도에 따라 수화 반응 엔탈피와 엔트로피 자체가 바뀐다는 의미이다. 이에 대해 이 연구자는 수화 반응 평형상수를 계산할 때 무시하였던 정공의 농도가, 고온이 됨에 따라 점점 영향을 드러내기 때문에 더 이상 정공의 농도를 무시하는 가정이 유효하지 않게 되기 때문이라고 주장하였다[14]. 즉,

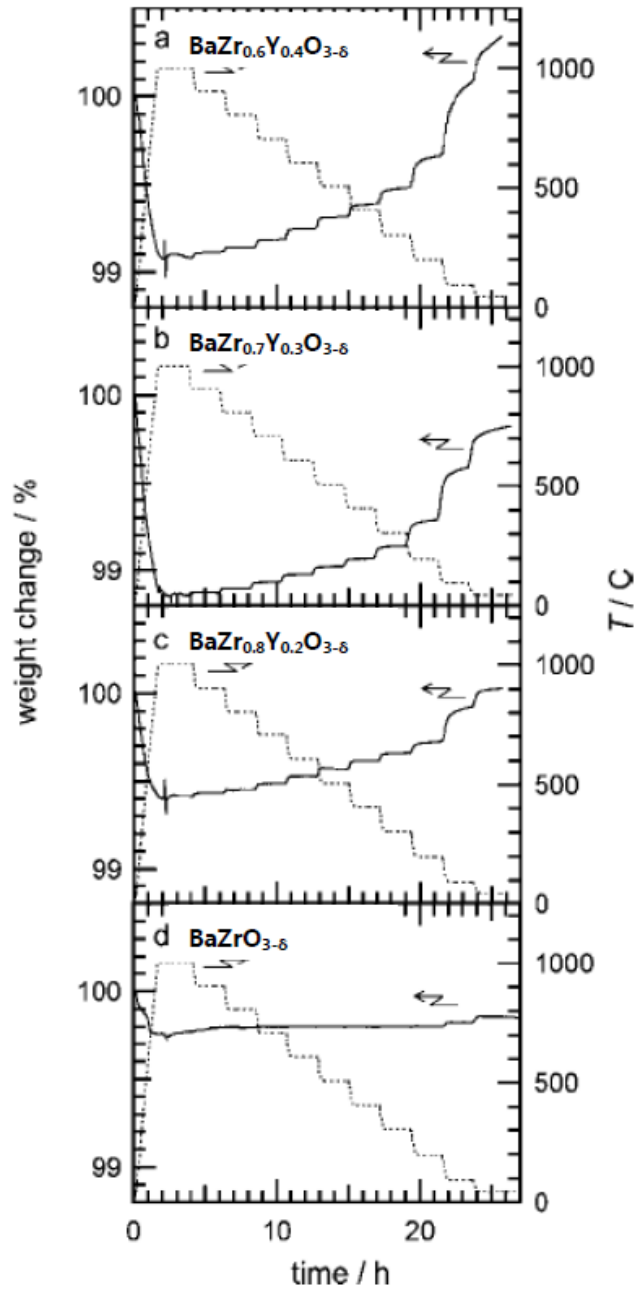
$$K_w = \frac{4[OH^{\bullet}_o]^2}{p_{H_2O}(6-[Y'_{Zr}]-[OH^{\circ}_o]-p)([Y_{Zr}]-[OH_o]-p)} \quad (2.1.5)$$

$$K^{p=0}_w = \frac{4[OH^{\bullet}_o]^2}{p_{H_2O}(6-[Y'_{Zr}]-[OH^{\circ}_o])([Y_{Zr}]-[OH_o])} \quad (2.1.6)$$

정의한 수화 반응 상수 식 (2.1.5)에서 홀 농도인  $p$  를 무시한 수화 반응 상수 식 (2.1.6)을 이용하여, Fig. 2.1.16 의 질량 변화를 수소 이온의 농도로 환산하여 계산함에 따라 생기는 문제점이라고 지적한 것이다[14].

또 최근에 Ji 등 [15] 은 열중량 분석법을 이용하여 구한 수화 반응 평형 상수와 산소 분압과 수증기 분압에 대해 측정한 전체 전기전도도를 조합하여 분석, 각 나뭇줄의 부분 전기 전도도 및 이동도 등을 분리하여 보고하기도 하였다.

하지만 이렇게 열중량 분석법을 이용하여 분석을 하기 위해서는 중요한 가정을 해야만 한다. 바로 시편의 질량 변화가 오직 수증기의 인가에 의해서만 발생한다고 가정하는 것이다. 이는 오로지 온도 변화에 따른 질량 변화를, 모두 수증기의 몰로 환산하여 계산하기 때문에 온도의 승온/강온에 따른 추가적인 산화/환원 반응에 의한 산소의 출입 반응을 고려할 수 없다. 또한 수화/탈수화 반응 시에는,  $H_2O$  가 수소 2 개와 산소 1 개의 정량비로 시편 내부로 인가된다고 가정하였다. 이러한 이해는 앞서



**Fig. 2.1.16** Weight change of  $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  and temperature as a function of time under water partial pressure of 0.023 atm. [14]

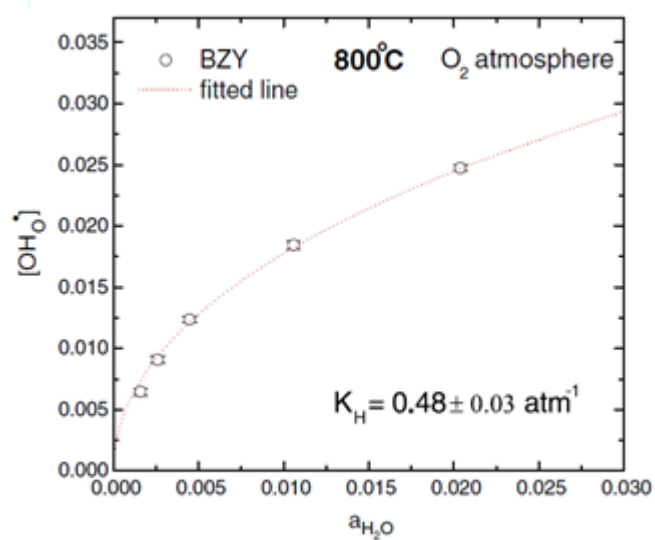
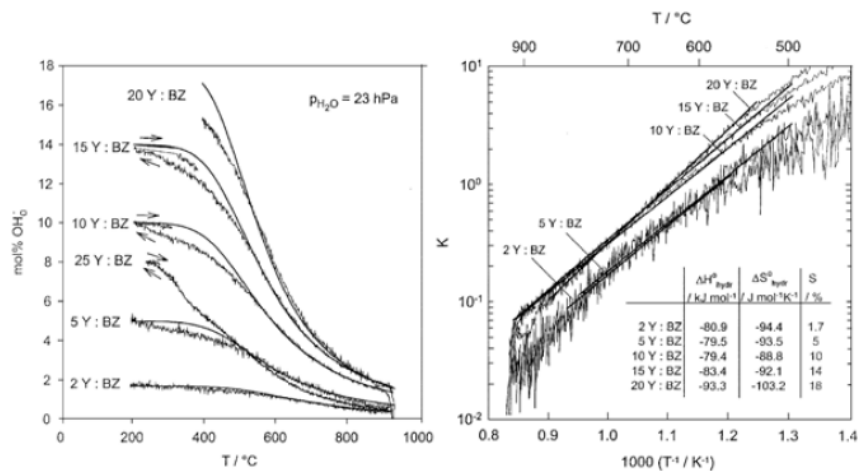
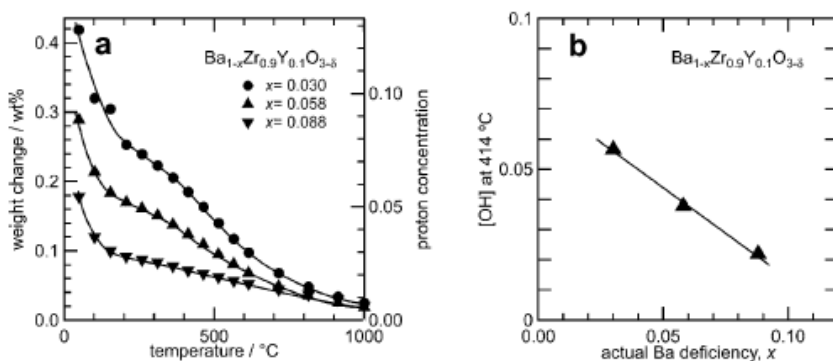


Fig. 2.1.17  $a_{H_2O}$  dependency of proton concentration from thermo-gravimetric analysis at 800°C in wet O<sub>2</sub> condition.[15]

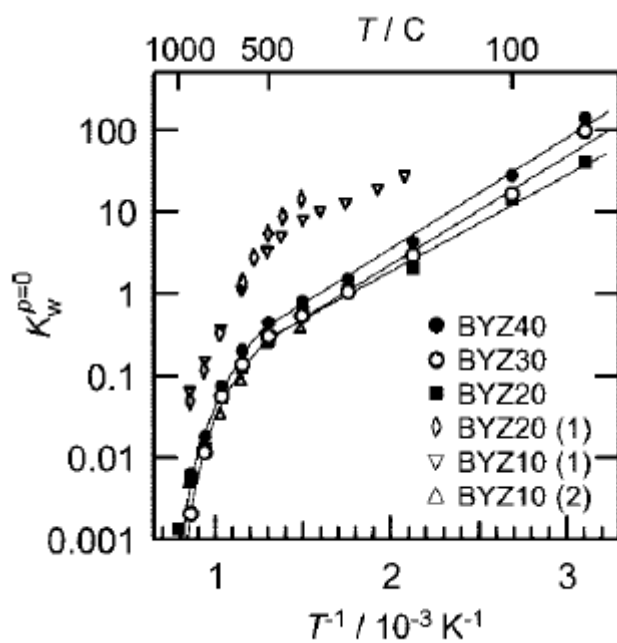




**Fig. 2.1.18** Proton concentration of BaZrO<sub>3</sub> with different dopant concentration (left) and hydration equilibrium constant (right). [5]



**Fig. 2.1.19** (a) Thermogravimetric behavior of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  with  $x$  values as indicated; and (b) isothermal proton uptake as a function of  $x$  ( $\text{pH}_2\text{O}=0.021$  atm).[16]



**Fig. 2.1.20** Equilibrium constant for water incorporation reaction calculated in BZY20–40 by neglecting hole concentration. [14]

2.2 에서 설명한 수화 반응 기구와는 맞지 않는 가정이다. 산화 분위기에서 수소 이온과 산소 이온은 각각 정공과 쌍을 이루어 확산하기 때문에 수소 이온과 산소 이온이 정량적으로 시편 내부로 인가되어야 할 전하 중성 조건의 관점에서의 이유가 없다. 수소 이온이 좀 더 많이 들어가거나 적게 들어가더라도, 정공과 전하 보상을 하기 때문에 전하 중성 조건을 만족할 수 있기 때문이다. 다만 강한 환원 분위기에서는 정공의 전기 전도도 또는 농도가 0 으로 수렴하기 때문에 이러한 가정이 유효할 것이다. CO-CO<sub>2</sub> 가스와 같은 화학적 방법을 통해 시편 주변의 분위기를 조절하기 때문에 산소 분압은 강한 온도 의존성을 가지게 된다. 이는 산소 분압과 수증기 분압을 일정하게 유지시키며 온도를 변화시키는 것은 불가능하다는 것을 의미한다. Yoo et al.[10] 은 700°C, air 분위기에서 수증기 분압을 변화시키며 BaCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub> 의 질량 변화를 시간에 따라 측정하고, 이 질량 변화 곡선으로부터 질량 나뉠음을 분리하였다.

$$(c_{i,\infty} - c_{i,0}) = 2(c_{v,\infty} - c_{v,0}) = 2(c_{H_2O,\infty}^{sat} - c_{H_2O,0}^{sat}) \quad (2.1.7)$$

$$R_m = \frac{\omega_i(\bar{c}_{i,\infty} - c_{i,0})}{-\omega_v(\bar{c}_{v,\infty} - c_{v,0})} = \frac{2\omega_i}{\omega_v} \equiv \frac{1}{8} \quad (2.1.8)$$

식 (2.1.7) 과 식 (2.1.8) 에서  $c_k$  ( $k = i, v$ ) 는 수소 이온과 산소 이온 빈자리의 농도, 아래첨자  $\infty$  와 0 은 각각 재평형 후 농도와 초기 농도를 의미하고,  $\omega_i$  와  $\omega_v$  는 각각 수소와 산소의 몰질량을 의미한다. 식 (2.1.7)를 만족한다면 수화/탈수화 반응 시, 수소 이온의 농도 변화가 산소 이온 빈자리의 농도 변화보다 2 배 더 많을 것이고, 이 때  $R_m$  은 1/8 의 값을 가져야 할 것이다. 이를 분석하기 위해서 Fig. 2.1.21 과 같이 같은 조건에서의 전기 전도도 안정화 곡선과 질량 안정화 곡선이 조합되어 분석되었고 [10], 실제로 700°C, air 분위기에서  $R_m$  은 약 9 의 값을 가졌다. 이는 수증기 분압을 높여 수화 반응을 유도하더라도, 수증기가 정량비에 맞게 시편에 인가되는 것이 아니라, 수소가 훨씬 더 많이 들어간다는 것을 의미한다. 따라서 수증기 분압을 바꿔주며 단순히 질량 변화를 수증기가 인가된 양으로 계산하여 수화 반응 평형

상수를 계산하는 것은 실제로 용해된 수소 이온의 농도가 매우 과소 평가될 수 있다는 것을 시사하는 결과이다. 또한 수소와 산소의 질량비는 16 배나 되기 때문에 이에 따른 실제값과 계산값의 오차는 더욱 더 커질 것으로 예상된다.

한편 Yamazaki 등 [16]은 온도의 강온/승온에 따라 진행되는 수화/탈수화 반응의 질량 변화에 대해 분석하였다. 이 연구자 역시 온도의 강온/승온에 따른 추가적인 산화/환원 반응이 일어날 수 있다는 의심을 품었고, 온도의 강온에 따른 질량 변화로부터 산화 반응에 의한 산소 출입 반응과 수화 반응에 따른 수증기 출입 반응을 분리하기 위한 실험을 진행하였다. 이 연구자는  $D_2O$  와  $H_2O$  를 이용하여 열중량 분석법을 시행하였는데 다음과 같은 논리로 진행하였다.

$$\Delta w_{H_2O}^{total} = \Delta w_{H_2O}^{act} + \Delta w_O \quad (2.1.9)$$

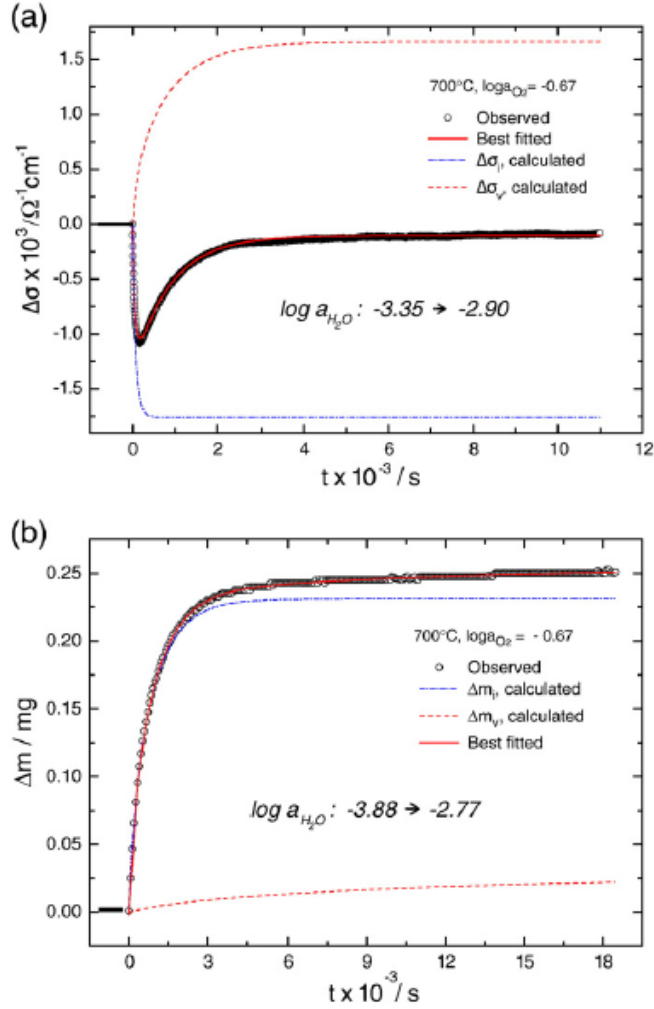
$$\Delta w_{D_2O}^{total} = \Delta w_{D_2O}^{act} + \Delta w_O \quad (2.1.10)$$

식 (2.1.9)와 (2.1.10)은 일정한  $H_2O$ ,  $D_2O$  분압을 유지시키면서 온도를 강온하며 발생하는 시편의 질량 변화를 수화 반응에 의한 질량 변화와 추가적인 redox 반응에 의한 질량 변화로 나누어서 정리한 것이다. 오른쪽 항의 아래 첨자  $H_2O$  (또는  $D_2O$ )와  $O$  는 각각 수화 반응에 의한 질량 변화와 추가적인 산화 반응에 의한 질량 변화를 나타낸다. 이 두 식을 서로 빼주면 식 (2.1.9)와 같이 추가적인 산화 반응에 의한 질량 변화는 상쇄시키고  $D$  와  $H$  에 의한 질량 변화의 차이를 나타낼 수가 있다.

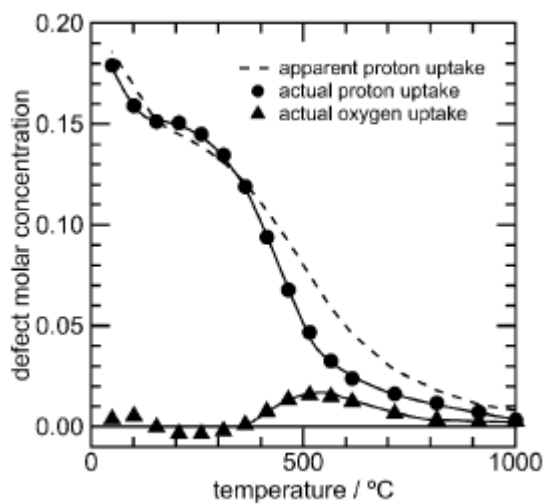
$$\begin{aligned} \Delta w_{D_2O-H_2O}^{total} &\equiv \Delta w_{D_2O}^{total} - \Delta w_{H_2O}^{total} = \Delta w_{D_2O}^{act} - \Delta w_{H_2O}^{act} \\ &= 2(\Delta w_D^{act} - \Delta w_H^{act}) \end{aligned} \quad (2.1.11)$$

여기서, 수소의 물질량과  $D$  와  $H$  의 물질량 차이는  $1g/mol$  이므로 식 (2.1.11)은 바로 들어간 수소의 몰수로 환산이 가능하다.

이를 이용하여, 온도를 강온하며 질량 변화를 측정한 결과, Fig. 2.1.22 에서 볼 수 있듯이 추가적인 산화/환원 반응에 의해 질량



**Fig. 2.1.21** Deconvolution of an overall relaxation of conductivity (a) and mass (b) into two separate contributions by  $\text{H}_i\text{-h}^*$  and  $\text{V}_o\text{-h}^*$ , respectively. (a)  $\Delta\sigma = \Delta\sigma_i + \Delta\sigma_v$ ; (b)  $\Delta m = \Delta m_i + \Delta m_v$  [10].



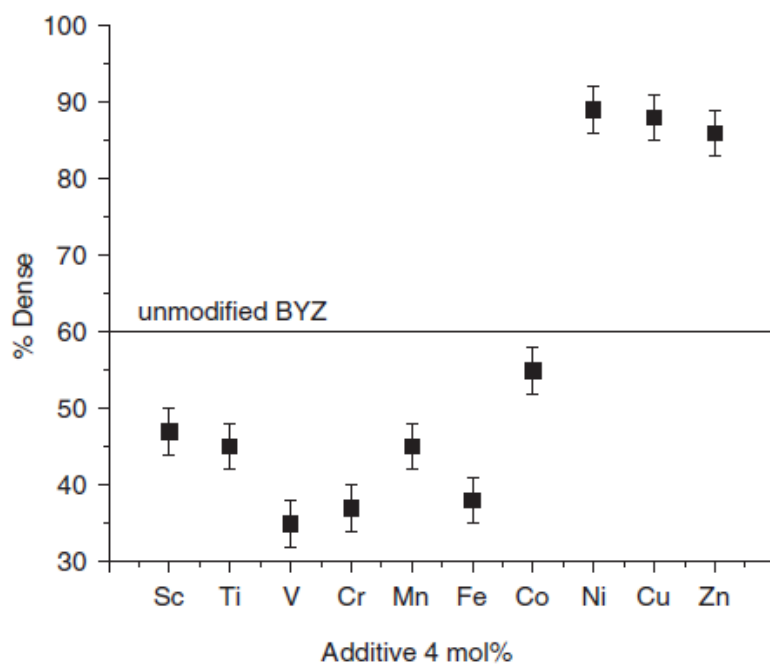
**Fig. 2.1.22** Defect molar concentrations in  $\text{Ba}_{0.966}\text{Zr}_{0.79}\text{Y}_{0.21}\text{O}_{3-\delta}$  as a function of temperature under  $\text{H}_2\text{O}$  (0.021 atm) saturated  $\text{N}_2$ , relative to that at 1000°C under dry  $\text{N}_2$  (10 ppm  $\text{O}_2$ ). [16]

변화가 상당히 발생하였다. 즉, 온도의 강온에 따라서 수화 반응만 일어나는 것이 아니라, 산화 반응도 함께 진행 되어, 질량 변화에 영향을 주었다고 분석할 수 있다. 위의 두 결과를 보았을 때, 측정된 질량 변화를 수증기 용해량으로 바로 환산을 할 수 없기 때문에 수증기 분압을 변화시켜 수화/탈수화 반응을 유도하거나, 온도를 강온/승온하여 수화/탈수화 반응을 유도하면서 질량 변화를 측정하여 어떠한 정보를 얻어내는 것은 매우 어려울 것이다. 따라서 열중량분석법을 통해 질량 변화를 생각하기보다는 전기 전도도 또는 열린 회로 기전력과 같은 평형 전기적 물성을 통해서 정보를 추출하는 것이 수소 이온 전도체의 결합 화학을 분석하는 데에 더욱 도움이 될 것으로 예상된다. 또한 본 연구는 평형 전기 전도도와 열린 회로 기전력을 이용하여 수소 이온 전도체의 결합 구조를 분석하는 것에 초점을 맞추었다.



#### 2.1.4 반개 들인 BaZrO<sub>3</sub> 의 소결에 관한 연구

반개 들인 BaZrO<sub>3</sub> 는 일반적으로 소결 온도가 1700°C 이상으로 매우 높아, 높은 이론 밀도를 얻는 것이 어려울 뿐 아니라 연료 전지로의 응용에 필수적이라 할 수 있는 전극 물질과의 Co-sintering 이 매우 어렵다. 이에 여러 연구자[7]들이 소결 조제를 이용하여 반개 들인 BaZrO<sub>3</sub> 의 소결 온도를 낮추는 연구를 하고 있다. 소결 조제로는 A<sup>2+</sup>O<sup>2-</sup> [7] 등의 전이금속 화합물이 많이 연구되어 왔는데, Fig. 2.1.23 에서 볼 수 있듯이 연구된 물질 중 NiO, CuO, ZnO 등이 가장 높은 이론 밀도를 가짐을 볼 수 있다. 이중 ZnO 를 소결 조제로 사용하여 얻은 소결체의 물성을 분석해 본 결과, 입자 내부(Grain interior)의 전기 전도도가 감소하였기 때문에, 전이 금속이 입자 내부의 Zr<sup>4+</sup> 자리에 치환되어 수소 이온의 이동을 방해할 수 있다고 주장하였다. 또한 NiO 를 첨가한 경우, 시편의 색이 검은색으로 변함을 관찰하여 전자의 결함 구조의 변화를 예상하여 볼 수 있고, CuO 를 첨가한 경우에는 Ba<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> 의 2 차상이 생김을 보고하였다. 최근 본 실험실의 선행 연구[17]로 NiO 가 소결 조제로 사용되어 소결 온도를 1500°C 로 낮추면서, 이론 밀도를 95%까지 높일 수 있었는데, 이에 대한 물성의 연구 결과와 소결 조제를 사용하지 않고 소결한 소결체의 물성의 비교는 아직 미미한 상태이기 때문에, 두 소결체에 대해 함께 실험을 진행한 후, 두 소결체의 물성을 함께 비교하여 보는 것도 본 논문의 목적 중 하나이다.



**Fig. 2.1.23** Effect of transition metal oxide additives as sintering aids for  $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ . [7]

### 2.1.5 열린 회로 기전력에 경로-시간 의존성에 관한 연구

C. Wagner [18] 에 의해 정립된 이론에 따르면, 2 성분계(binary system) 산화물에 다음과 같이 화학 포텐셜 물매가 걸려 있을 때

$$a'_{O_2}, Pt | AO | Pt, a''_{O_2}$$

발생하는 기전력 (Electromotive force),  $U$  는 다음과 같으며,

$$U = \frac{RT}{4F} \int_{a'_{O_2}}^{a''_{O_2}} (t_{A^{2+}} + t_{O^{2-}}) d \ln a_{O_2} \quad (2.1.12)$$

$$U = \frac{RT}{4F} \ln \frac{a''_{O_2}}{a'_{O_2}} \quad \text{when } t_{ion} = 1 \quad (2.1.13)$$

이온에 의한 나뉠수가 1 일 때 식 (2.1.13)과 같은 Nernst potential 을 가질 것이다. 이 때 열린 회로 기전력  $U$  는 시편 내부의 산소의 활동도의 공간 분포 (Spatial distribution) 에는 무관하고, 오로지 전극부분에서의 산소의 활동도에 의해서만 결정되는 함수이다. 또한 열린 회로 기전력은 이러한 경우 의심할 여지 없이 최종 상태에 도달하는 경로가 어떠한 최종 상태만 동일하다면 그 값이 같은 상태 함수 (State function)이다.

본 연구에서 고려하는 물질은, 이온 나뉠종이 2 종류인 수소 이온 전도체이므로 다음과 같은 과정을 통하여 수소 이온 전도체에서 발생하는 열린 회로 기전력에 대한 식을 정리할 필요가 있다.

$$a'_{H_2O}, a'_{O_2}, Pt | \text{Proton Conductor} | Pt, a''_{H_2O}, a''_{O_2}$$

Wagner 이론[18]에 따르면 이온  $i$  중에 의한 전기 화학 포텐셜 물매가 존재할 때, 이온  $i$  의 흐름밀도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$J_i = \frac{\sigma_i}{(z_i F)^2} (-\nabla \eta_i) \quad (2.1.14)$$

전하 나르개가 3 개인 수소 이온 전도체에서, 각 전하 나르개의 흐름 밀도에 대해 정리하면,

$$J_{H^+} = \frac{\sigma_{H^+}}{(z_{H^+}F)^2} (-\nabla \eta_{H^+}) \quad (2.1.15)$$

$$J_{O^{2-}} = \frac{\sigma_{O^{2-}}}{(z_{O^{2-}}F)^2} (-\nabla \eta_{O^{2-}}) \quad (2.1.16)$$

$$J_e = \frac{\sigma_e}{(z_eF)^2} (-\nabla \eta_e) \quad (2.1.17)$$

열린 회로 조건에서는 흐르는 전류가 0 이므로, 다음과 같은 조건을 만족해야 한다.

$$\sum_i i_i = \sum_i (z_i F) J_i = \sum_i \frac{\sigma_i}{(z_i F)} (-\nabla \eta_i) = 0 \quad (2.1.18)$$

식 (2.1.11)–(2.1.13) 을 (2.1.14)에 대입하면 전자의 전기 화학 포텐셜 물매에 대해 다음과 같이 정리가 된다.

$$\nabla \eta_{e^-} = -1/2RT(t_{H^+})\nabla \ln p_{H_2O} + 1/4(t_{ion})\nabla \ln p_{O_2} \quad (2.1.19)$$

식 (2.1.17)을 적분하면 측정하는 열린 회로 기전력과 이온 수송 나름수와의 관계를 나타낼 수 있다.

$$U = -\frac{1}{F} \int \left( \frac{t_{H^+}}{2} d\mu_{H_2O} - \frac{t_{ion}}{4} d\mu_{O_2} \right) \quad (2.1.20)$$

여기서 다음 조건이 만족된다면, 즉  $d\eta_{e^-}$  가 완전 미분 (exact differential) 함수라면 [19],

$$\left( \frac{\partial t_{H^+}}{\partial \mu_{O_2}} \right)_{\mu_{H_2}} = -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial t_{O^{2-}}}{\partial \mu_{H_2}} \right)_{\mu_{O_2}} \quad (2.1.21)$$

$$\left( \frac{\partial t_{H^+}}{\partial \mu_{O_2}} \right)_{\mu_{H_2O}} = -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial t_{ion}}{\partial \mu_{H_2O}} \right)_{\mu_{O_2}} \quad (2.1.22)$$

식 (2.1.18)의 적분식은 다음과 같이 분리하여 쓸 수 있다.

$$U = \frac{RT}{4F} \int_{p'_{O_2}}^{p''_{O_2}} t_{O^{2-}} d \ln p_{O_2} - \frac{RT}{2F} \int_{p'_{H_2}}^{p''_{H_2}} t_{H^+} d \ln p_{H_2} \quad (2.1.23)$$

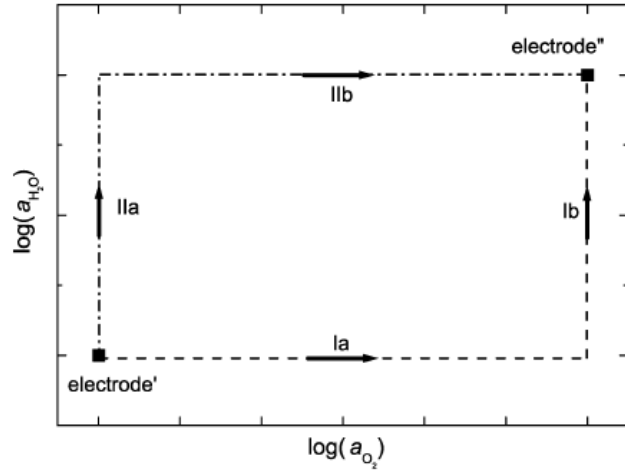
$$U = \frac{RT}{4F} \int_{p'_{O_2}}^{p''_{O_2}} t_{ion} d \ln p_{O_2} - \frac{RT}{2F} \int_{p'_{H_2O}}^{p''_{H_2O}} t_{H^+} d \ln p_{H_2O} \quad (2.1.24)$$

하지만 식 (2.1.21)과 (2.1.22)은 항상 만족하지 않는 조건이기 때문에, 다시 말해 수소 이온의 수송 나름수와 산소 이온의 수송 나름수는 서로 연관되어 있기 때문에 식 (2.1.23)과 식 (2.1.24)는 마찬가지로 언제나 사용할 수 있는 식이 아니다. 이 조건이 만족되려면 첫째, 이온 수송 나름수가 화학 포텐셜에 상관없이 일정하거나, 둘째,  $[Ac'_B] \approx 2[V''_O] \gg [H^*_i], [e'], [h^*]$ 의 조건이 만족되는 영역이어야 한다[19,20]. 만약 (2.1.21-22)이 만족한다면, 즉  $d\eta_e$ 가 완전 미분 (exact differential) 함수라면 열린 회로 기전력 U가 상태함수이기 위한 필요 충분 조건을 만족하는 것이고 이러한 경우 수증기 분압 (또는 수소 분압)과 산소 분압이 어떠한 순서로 바뀌더라도 최종 상태만 같다면 같은 값을 나타낼 것으로 보인다. 하지만 최근 연구 결과 [19]에서는 컴퓨터 시뮬레이션을 통하여 이러한 예상과 상반되는 결과를 보고하였다. 이 연구 결과에서는 수소 이온 전도체인  $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\delta}$ 에 대해서 Fig. 2.1.24에서 나타낸 것과 같이 최종 상태는 같게 하되, 최종상태에 도달하는 경로를 서로 다르게 지정하여 발생하는 열린 회로 기전력을 계산하였다. 두 화학 포텐셜의 종류는 산소 분압과 수증기 분압이며, 경로 1은 전극 2의 산소 분압을 바꿔준 후, 수증기 분압을 바꿔주는 것이고, 경로 2는 전극 2의 수증기 분압을 먼저 바꿔준 후, 산소 분압을 바꾸는 것이다. 따라서 최종 상태는 경로 1과 2에서 서로 같지만, 최종 상태에 도달하는 경로가 서로 다른 것이다. Fig. 2.1.24에서 보듯이 계산 결과는 A,B,C,D로 지정한

4 개의 서로 다른 열역학적 상태에 대하여 계산하였고, 모든 경우에 경로 1 과 2 에서의 열린 회로 기전력이 서로 다르게 나타났다. 이 결과를 다시 한번 재현하기 위해, 논문과 같은 상수를 도입하여 컴퓨터 시뮬레이션을 하였으며, 결과는 C 를 제외하고 모두 동일한 결과를 나타냈다. 즉, 두 화학 포텐셜 물매 하에서 측정되는 열린 회로 기전력은 식 (2.1.23-24)을 이용하여 얻어낼 수 없을 것이다. 또한 이 연구에서는 [19] 열린 회로 기전력이 경로에 의존할 뿐만 아니라, 시간에 대한 의존성 역시 가지고 있어, 경로에 따라 다른 열린 회로 기전력을 나타냈지만, 시간이 무한대로 지났을 경우, 적분 경로가 Fig. 2.1.25 와 같이 이동하여 결국 하나의 적분 경로만을 가지기 때문에 각 경로에 따른 열린 회로 기전력 역시 같은 값을 나타내는 것으로 보고하였다. 즉, Nature 가 정하는 경로는 하나이며, 시간이 무한대로 지나 정상 상태에 도달하게 되면 결국 Nature 가 정하는 하나의 경로에 의한 적분값, 즉 열린 회로 기전력이 나타날 것이다 [19]. 경로에 따른 열린 회로 기전력이 시간이 지남에 따라 하나의 열린 회로 기전력, 즉 같은 값을 가지는데 경로 의존성이라 주장할 수 있는지에 대해 논란이 있을 것으로 보이므로 혼란을 막고자 부연 설명을 하면, Fig 2.1.25 에 나타난 것과 같이 경로 1 에 따른 열린 회로 기전력을  $U_1$ , 경로 2 에 따른 값을  $U_2$ , 시간이 무한대로 지났을 때의 적분 경로는 3 으로 해석하여  $U_3$ , 이라하면,  $U_1 \rightleftharpoons U_2 \rightleftharpoons U_3$  이 된다. 이를 식으로 표현하면,

$$\begin{aligned}
 U &= -\frac{1}{F} \int \left( \frac{t_{H^+}}{2} d\mu_{H_2O} - \frac{t_{ion}}{4} d\mu_{O_2} \right) & (path III) \\
 &\neq -\frac{RT}{2F} \int_{p'_{H_2O}}^{p''_{H_2O}} t_{H^+} d \ln p_{H_2O} + \frac{RT}{4F} \int_{p'_{O_2}}^{p''_{O_2}} t_{ion} d \ln p_{O_2} & (path II) \quad (2.1.25) \\
 &\neq \frac{RT}{4F} \int_{p'_{O_2}}^{p''_{O_2}} t_{ion} d \ln p_{O_2} - \frac{RT}{2F} \int_{p'_{H_2O}}^{p''_{H_2O}} t_{H^+} d \ln p_{H_2O} & (path I)
 \end{aligned}$$

이와 같다.

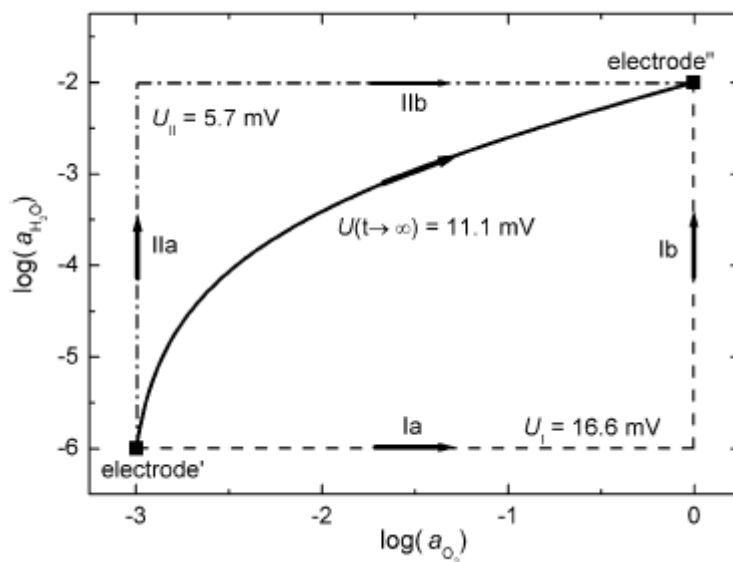


Integration contours I and II.

Open-cell voltages  $U_I$  and  $U_{II}$  for integration pathways I and II, respectively

Case	$\log a'_{\text{H}_2\text{O}}$	$\log a''_{\text{H}_2\text{O}}$	$\log a'_{\text{O}_2}$	$\log a''_{\text{O}_2}$	$U_I/\text{mV}$	$U_{II}/\text{mV}$
A	-4	-3	-3	0	+41.8	+38.1
B	-6	-2	-3	0	+16.6	+5.7
C	-5	-3	-2	-3	-47.2	+32.2
D	-6	-2	0	-4	-160	-145

**Fig. 2.1.24** Path dependence of Open Cell Voltage of  $\text{SrCe}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$  [19]



**Fig. 2.1.25** Stationary diffusion path (solid line) and corresponding open cell voltage  $U(t \rightarrow \infty)$  in comparison to the previously considered contours I and II for boundary conditions B in fig. 2.14 . [19]



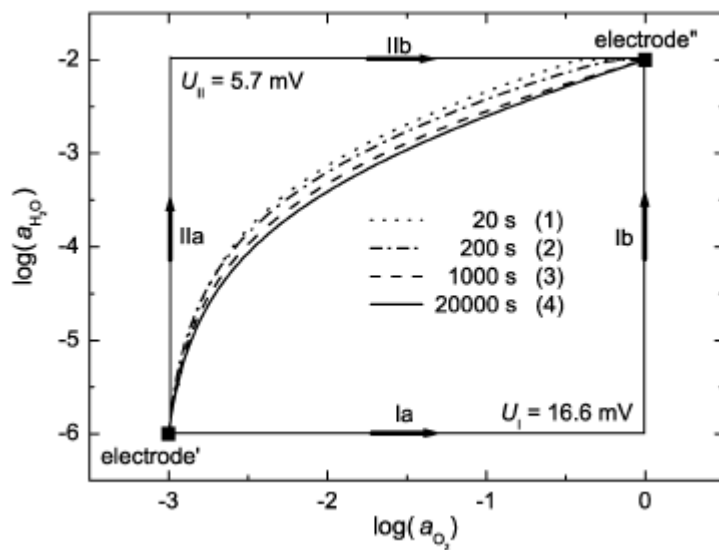


Fig. 2.1.26 Diffusion pathways corresponding to the times. [19]

즉, 열린 회로 기전력의 값은 적분 경로에 의해 결정 되는 것이다. 시간이 지나서 같은 값을 가지는 것도 결국 하나의 적분 경로가 Nature 에 의하여 결정되기 때문이다. 두 개 이상의 화학 포텐셜에서 올바른 열린 회로 기전력을 계산하기 위해서는 이 하나의 적분 경로를 알아야 가능하다. 논문 [19]은 이 적분 경로를 찾기 위해 매개 변수  $z$  를 도입하여 다음과 같이 Numerical 해를 제공하였다.

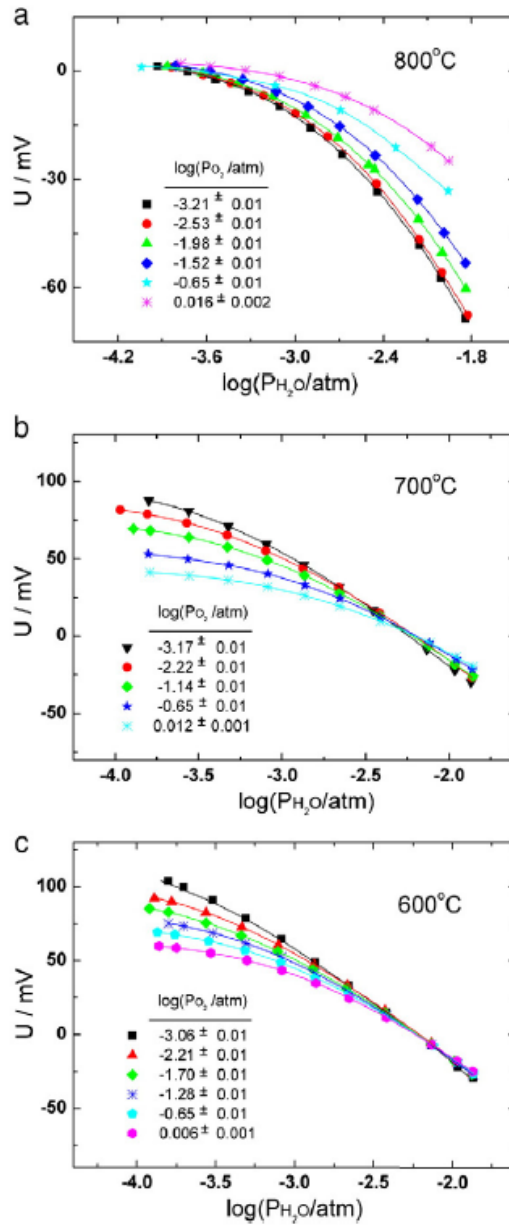
$$U(t \rightarrow \infty) = -\frac{1}{F} \int_{z=0}^{z=L} \left( \frac{t_{H^+}(z)}{2} \frac{d\mu_{H_2O}(z)}{dz} - \frac{t_{ion}(z)}{4} \frac{d\mu_{O_2}(z)}{dz} \right) dz \quad (2.1.26)$$

이를 이용하여 시간이 무한대로 지났을 때의 열린 회로 기전력의 값을 계산하였으며 이에 대해 Fig 2.1.25 에 나타낸 것과 같으며, 또한 시간이 지남에 따라 경로가 어떻게 변해가는가에 대한 시뮬레이션에 대해서는 Fig 2.1.26 에 나타내었다. 즉, 이 결과에 따르면 둘 이상의 이온 나르개가 존재하는 다(多)성분계에서, 둘 이상의 화학 포텐셜 물매하에서의 열린 회로 기전력은 경로와 시간에 의존하는 함수라는 것을 계산한 것이다. 따라서, 습관적으로 분리되어 쓰여왔던 열린 회로 기전력의 방정식 (2.1.23-25)는 다시 재고해 보아야 할 것이다. 본 연구에서는 이에 대한 계산 결과를 직접  $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\delta}$ 를 이용하여 농도차 전지 실험을 통해, 열린 회로 기전력의 시간-경로 의존성에 대한 고찰을 실험적으로 논증해보려 한다.

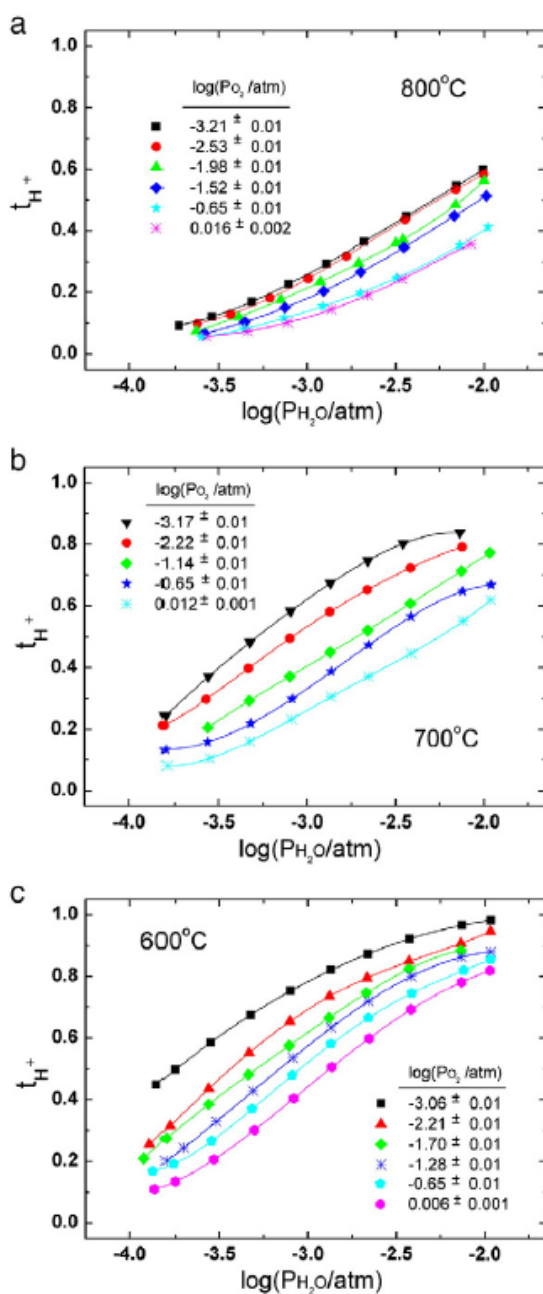
한편, 윤제용[20]은 산소 분압을 고정시킨 후, 수증기 분압에 따라  $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\delta}$ 를 이용한 농도차 전지의 열린 회로 기전력을 측정하고, 이를 분석하였다. 산소의 화학 포텐셜 물매가 0 일 때, 수소 이온의 수송나름수는 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$t_{H^+} = -\frac{2F}{RT} \left( \frac{\partial U}{\partial \ln a''_{H_2O}} \right)_{a'_{H_2O}, a'_{O_2} = a''_{O_2} (\nabla \mu_O = 0)} \quad (2.1.27)$$

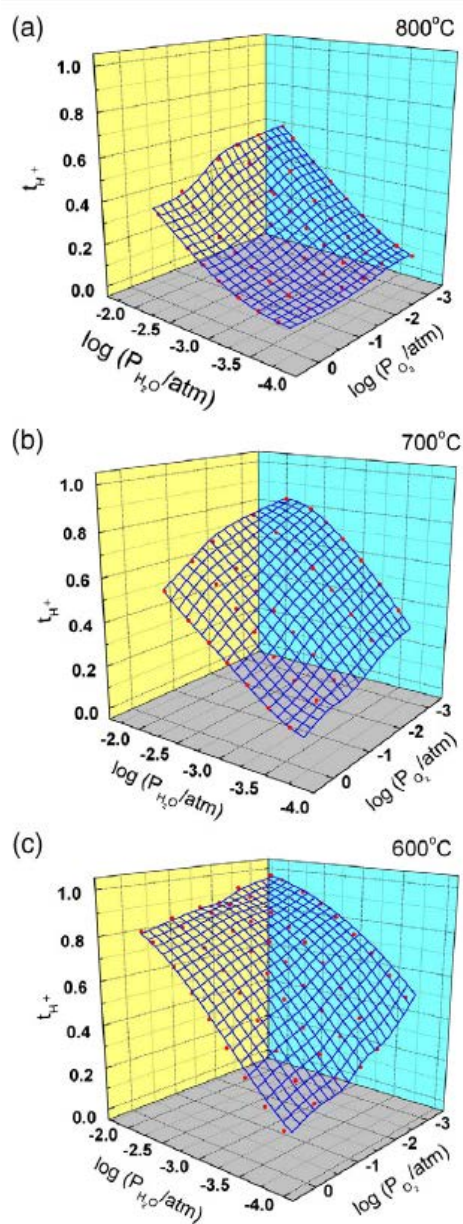
이를 이용하여  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ 의 열린 회로 기전력을 Fig 2.1.27 과 같이  $\log a_{\text{H}_2\text{O}}$ 에 대해 도시한 후 5 차 항의 Polynomial 함수로 구한 후, 미분하여 Fig 2.1.28 과 같이 수소 이온의 나뉠수를 각 수증기 분압의 영역에서 계산하였고, 이러한 실험을 고정된 산소 분압을 약  $10^{-3}\text{atm}$  에서  $1\text{atm}$  의 범위로 바꿔가며 측정하여, 수소 이온 나뉠수를 수증기 분압과 산소 분압에 대하여 Fig 2.1.29 와 같이 3 차원 도시를 하였다. 본 실험에서는  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 의 열린 회로 기전력을 이와 같은 방법으로 측정하여 수소 이온 나뉠수를 구하고, 독립적인 실험인 전기 전도도를 이용하여 구한 수소 이온 나뉠수와 함께 비교하여 분석 방법의 신뢰성을 논하고자 한다.



**Fig.2.1.27** Open-circuit voltage as measured against water activity  $a''_{H_2O}$  with the reference activity  $a'_{H_2O}$  fixed at that of dry gas at 800°C (a), and with  $\log a'_{H_2O} = -2.227$  at 700°C (b) and at 600°C (c) at different oxygen activities indicated. Solid lines are the best fitted to a polynomial of degree 5. [20]



**Fig. 2.1.28** Proton transference number vs. water vapor activity of  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  at different oxygen activities at 800°C (a), 700°C (b), and 600°C (c). Solid lines as derived from each polynomial representation of the open-circuit voltage in Fig 2.6.4. [20]



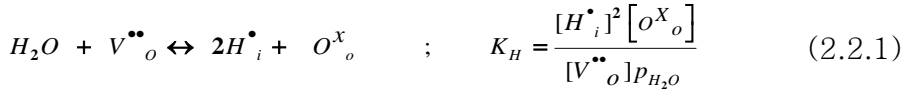
**Fig. 2.1.29** Three dimensional perspective of proton transference number against oxygen activity and water activity of  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  at 800°C (a), 700°C (b), and 600°C (c). [20]

## 2.2 이론

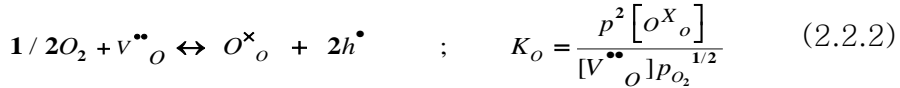
### 2.2.1 페로브스카이트계 수소 이온 전도체의 결함 구조

수소 이온 전도체의 결함구조를 이해하기 위해서는 먼저 산화물의 외적 평형반응과 내적 평형반응에 대해서 고려를 해보아야 한다. 고려 해야 할 외적 평형반응은 다음과 같다.

수증기 용해 평형반응



산화 평형반응

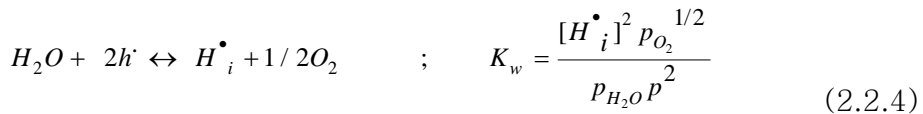


또 함께 고려해주어야 할 내적 평형반응으로는

전자 전공 생성 평형반응



이 있다. 최종적인 외적 평형 반응을 하나로 정리를 하게 되면



이와 같이 나타낼 수 있다. 위의 식들에서 각 결함들은 Kroger-Vink notation 을 이용하여 effective charge 를 나타내었으며, [ ] 는 각 결함들의 농도를 나타낸다. 전자와 전공의 농도는 각 n 과 p 로 나타내었고, 각 반응의 평형 상수들은  $K_j$  ( $j= H, O, I$ ) 로 나타내었다. 이 때 평형상수들은

$$K_j = K_{j,0} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (2.2.5)$$

로 온도만의 함수이다.  $K_{j,0}$  는 온도에 무관한 상수이고,  $\Delta H$  는 해당하는 반응의 반응 엔탈피이다.

한편, 시편 내부에 존재하는 effective charge 를 모두 더하면 0 이 되어야 한다는 전하중성조건을 나타내면 다음과 같다.

$$2[V''_o] + [H'_i] + p = n + [A'_c] \quad (2.2.6)$$

식 (2.2.1) - (2.2.3) , (2.2.6) 4 개를 이용하여 Brouwer 근사를 하면 특정 결함종이 우세한 영역에서의 각 결함들의 농도를 온도와 수증기 분압, 산소 분압에 대한 함수로 일의적으로 결정할 수 있다. Choi 등 [21,22] 은 다섯 개의 으뜸 결함종을 산소 분압과 수증기 분압에 따라 Fig. 2.2.1 과 같이 나타내었고, 산소 분압과 수증기 분압에 따른 결함종의 변화를 그림에서 나타낸 점선을 따라 이해할 필요가 있다. 점선 #1 은 수소이온의 농도를 무시할 수 있는 구간에서 수증기 분압을 일정하게 한 후 산소 분압에 따라 으뜸 결함종이 어떻게 변화하는 가를 나타내는 것이고, 점선 #2 는 전자와 정공의 농도를 무시할 수 있는 구간에서 수증기 분압에 따라 으뜸 결함종이 어떻게 변화하는가를 나타낸 것이다. 점선 #1,2 에 따라 변하는 각 으뜸 결함종이 우세한 영역을 번호 A-D 로 나타낸 후 이 때의 각 결함종의 농도들을 Brouwer 근사를 통한 Piece-wise solution 을 이용하여 Table 2.2.1 에 나타내었다 [17]. 또한 각 점선을 따라 산소분압, 또는 수증기 분압이 변화할 때 각 결함종들의 농도가 어떠한 기울기로 변하는 가에 대해서 그린 Brouwer diagram 을 Fig. 2.2.2 에 나타내었다 [17].

본 연구에서는 산소 분압 1 atm 에서 약  $10^{-20}$  atm 까지의 범위에서  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  의 전기 전도도를 측정하였다. 관찰 결과, 위의 산소 분압은 모두 결함구조 B 의 영역에 포함되는 범위이고, A 영역이나 C 영역, D 영역의 결함구조를 관찰할 수 없었기 때문에 진행했던 실험의 산소 분압과 수증기 분압에서 시편의 결함구조는 모두 B 영역에 해당한다고 판단하였다. 또한 전기 전도도가 산소



분압의 1/4 승에 비례하는 p-type 영역이므로, 전자의 농도를 무시한 채 전하 중성 조건을 다시 나타내면 다음과 같다.

$$2[V^{\bullet\bullet}_o] + [H^{\bullet}_i] + p = [A^{\prime}_c] \quad (2.2.7)$$

다시 나타낸 전하중성조건 (2.2.7)과 위의 평형 반응식 (2.2.1)–(2.2.3)을 연립하면 주요 결함종인 산소 이온 빈자리와 수소 이온, 정공의 농도를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$[H^{\bullet}_i] = \frac{1}{4} K_H P_{H_2O} \left[ \sqrt{\left(1 + \frac{P_{O_2}^{1/4}}{K_w^{1/2} P_{H_2O}^{1/2}}\right)^2 + \frac{8[Y^{\prime}_{Zr}]}{K_H P_{H_2O}}} - \left(1 + \frac{P_{O_2}^{1/4}}{K_w^{1/2} P_{H_2O}^{1/2}}\right) \right] \quad (2.2.8)$$

$$[V^{\bullet\bullet}_o] = \frac{1}{16} K_H P_{H_2O} \left[ \sqrt{\left(1 + \frac{P_{O_2}^{1/4}}{K_w^{1/2} P_{H_2O}^{1/2}}\right)^2 + \frac{8[Y^{\prime}_{Zr}]}{K_H P_{H_2O}}} - \left(1 + \frac{P_{O_2}^{1/4}}{K_w^{1/2} P_{H_2O}^{1/2}}\right) \right]^2 \quad (2.2.9)$$

$$p = \frac{1}{4} \frac{K_H}{K_w^{1/2}} P_{H_2O}^{1/2} P_{O_2}^{1/4} \left[ \sqrt{\left(1 + \frac{P_{O_2}^{1/4}}{K_w^{1/2} P_{H_2O}^{1/2}}\right)^2 + \frac{8[Y^{\prime}_{Zr}]}{K_H P_{H_2O}}} - \left(1 + \frac{P_{O_2}^{1/4}}{K_w^{1/2} P_{H_2O}^{1/2}}\right) \right] \quad (2.2.10)$$

이 식들은 각 결함종들의 일반해로, 전기전도도 및 부분 전기 전도도를 산소 분압과 수증기 분압의 함수로 기술하는 데에 쓰이게 된다. 본 실험에서 전기 전도도를 측정한 시편은 이트리아 들인 BaZrO<sub>3</sub> 이므로 반개의 농도를 지르코늄 자리를 치환하는 이트륨의 농도로 표시하였다. Frade 및 Baek, Choi [21,23,24] 등은 전하 중성 조건을 더 간략화하고, 식을 다시 정리하여 전기 전도도로부터 수화 반응 평형 상수를 계산하였다. 이에 대해서는 2.2.2 평형 전기 전도도 부분에서 설명하도록 하겠다.

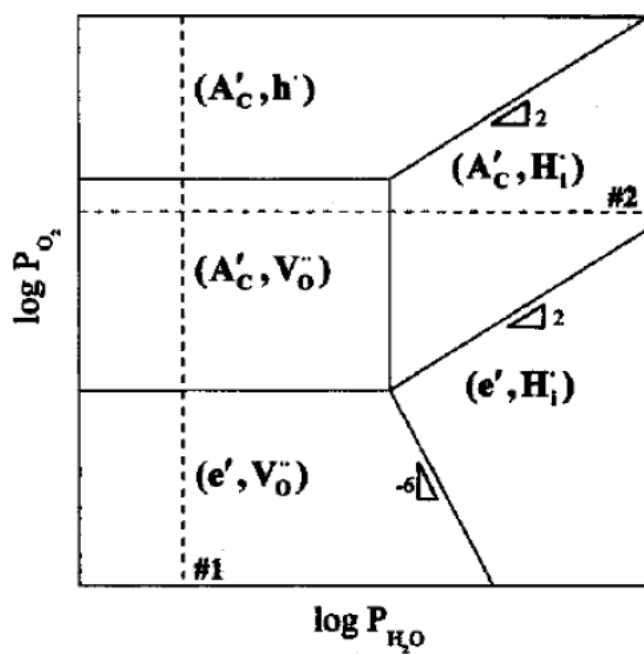


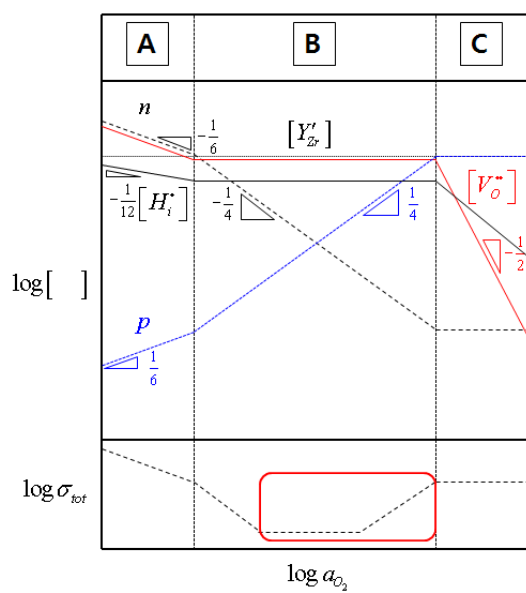
Fig 2.2.1 Configuration of the majority types of disorder of  $SrCeO_3$  doped with acceptors A on cation sites. Dashed line #1 represents a constant  $H_2O$  activity and #2 a constant oxygen activity. [21,22]

	<b>A</b>		<b>B</b>	
<b>Major charge carriers</b>	$n \approx 2[V_O^{\bullet}]$		$2[V_O^{\bullet}] \approx [Y_Z^{\bullet}]$	
<b>Defect concentrations</b>	$n$ $p$ $[V_O^{\bullet}]$ $[H_i^{\bullet}]$	$2^{1/3} K_O^{-1/3} K_i^{2/3} P_{O_i}^{-1/6}$ $2^{-1/3} K_O^{1/3} K_i^{1/3} P_{O_i}^{1/6}$ $2^{-2/3} K_O^{-1/3} K_i^{2/3} P_{O_i}^{-1/6}$ $2^{-1/3} K_O^{-1/6} K_i^{1/3} P_{O_i}^{-1/12} P_{H_iO}^{1/2}$	$n$ $p$ $[V_O^{\bullet}]$ $[H_i^{\bullet}]$	$K_i^{1/2} K_O^{-1/2} ([Y_Z^{\bullet}] / 2)^{-1/2} P_{O_i}^{-1/4}$ $K_i^{1/2} K_O^{1/2} ([Y_Z^{\bullet}] / 2)^{1/2} P_{O_i}^{1/4}$ $[Y_Z^{\bullet}] / 2$ $K_H^{1/2} ([Y_Z^{\bullet}] / 2)^{1/2} P_{H_iO}^{1/2}$

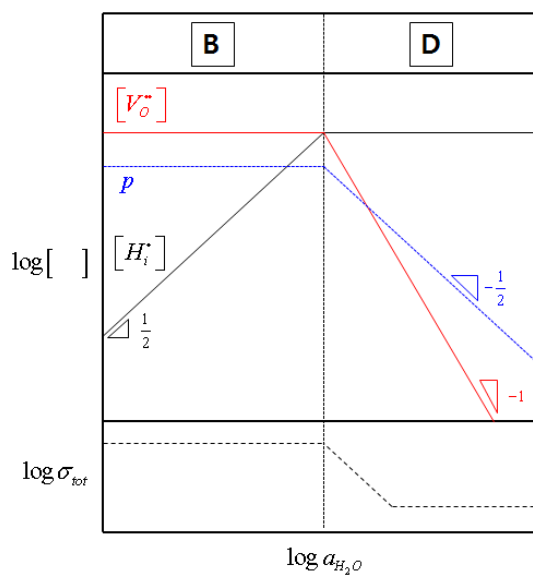
  

	<b>C</b>		<b>D</b>	
<b>Major charge carriers</b>	$[Y_Z^{\bullet}] \approx p$		$[Y_Z^{\bullet}] \approx [H_i^{\bullet}]$	
<b>Defect concentrations</b>	$n$ $p$ $[V_O^{\bullet}]$ $[H_i^{\bullet}]$	$K_i^{-1} [Y_Z^{\bullet}]$ $[Y_Z^{\bullet}]$ $K_O^{-1} [Y_Z^{\bullet}]^2 P_{O_i}^{-1/2}$ $K_w^{1/2} [Y_Z^{\bullet}] P_{O_i}^{-1/4} P_{H_iO}^{1/2}$	$n$ $p$ $[V_O^{\bullet}]$ $[H_i^{\bullet}]$	$K_i K_w^{1/2} [Y_Z^{\bullet}]^{-1} P_{O_i}^{-1/4} P_{H_iO}^{1/2}$ $K_w^{-1/2} [Y_Z^{\bullet}] P_{O_i}^{1/4} P_{H_iO}^{-1/2}$ $K_H^{-1} [Y_Z^{\bullet}]^2 P_{H_iO}^{-1}$ $[Y_Z^{\bullet}]$

Table 2.2.1 Defect concentrations via Brouwer approximation.  
[17]



(a)



(b)

**Fig. 2.2.2** (a) Brouwer diagram of  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  under a constant  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ , (b) Brouwer diagram of  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  under a constant  $p_{\text{O}_2}$  [17].

## 2.2.2 평형 전기 전도도

Nernst-Einstein 방정식을 따르면, 각 전하 나르개의 전기 전도도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\sigma_i = z_i c_i \mu_i = \frac{z_i F}{V} [C_i] \mu_i \quad (2.2.11)$$

여기서  $z$ 는 전하 나르개인  $i$ 의 전하량,  $c$ 는  $i$ 의 농도,  $\mu$ 는  $i$ 의 이동도이고,  $z$ 는  $i$ 의 전하수,  $F$ 는 Faraday 상수,  $[C]$ 는 몰분율,  $V$ 는 몰당 부피이다. 위의 식을 식 (2.1.8)–(2.1.10)과 조합하면 각 전하 나르개의 전기 전도도에 대하여 다음식과 같이 정리할 수 있다.

$$\sigma_{H_i} = \frac{F}{4V} \mu_{H_i} K_H p_{H_2O} \left[ \sqrt{\left(1 + \frac{p^{1/4} o_2}{K^{1/2}_w p^{1/2}_{H_2O}}\right)^2 + \frac{8[Y'_{Zr}]}{K_H p_{H_2O}}} - \left(1 + \frac{p^{1/4} o_2}{K^{1/2}_w p^{1/2}_{H_2O}}\right) \right] \quad (2.2.12)$$

$$\sigma_{V_o} = \frac{F}{8V} \mu_{V_o} K_H p_{H_2O} \left[ \sqrt{\left(1 + \frac{p^{1/4} o_2}{K^{1/2}_w p^{1/2}_{H_2O}}\right)^2 + \frac{8[Y'_{Zr}]}{K_H p_{H_2O}}} - \left(1 + \frac{p^{1/4} o_2}{K^{1/2}_w p^{1/2}_{H_2O}}\right) \right]^2 \quad (2.2.13)$$

$$\sigma_p = \frac{F}{4V} \mu_p \frac{K_H}{K^{1/2}_w} p^{1/2}_{H_2O} p^{1/4}_{O_2} \left[ \sqrt{\left(1 + \frac{p^{1/4} o_2}{K^{1/2}_w p^{1/2}_{H_2O}}\right)^2 + \frac{8[Y'_{Zr}]}{K_H p_{H_2O}}} - \left(1 + \frac{p^{1/4} o_2}{K^{1/2}_w p^{1/2}_{H_2O}}\right) \right] \quad (2.2.14)$$

보통 정공의 이동도가 수소 이온의 이동도보다  $\sim 10^5$ 배 정도 크다는 것을 고려한다면 [20] 전하 중성 조건에서 정공의 농도를 무시하고, p type 전도성을 보이므로 역시 전자의 농도까지 무시할

수 있다고 가정한다면 다음과 같이 전하 중성 조건을 간략화 할 수 있다.

$$2[V_{\cdot\cdot o}'] + [H_i'] = [Y_{Zr}'] \quad (2.2.15)$$

이를 이용하여 Frade [23] 는 전기 전도도 식을 다음과 같이 표현하였다.

$$\sigma_{H_i} = \sigma_{H_i}^* \left\{ \left[ 1 + \frac{\alpha}{p_{H_2O}} \right]^{1/2} - 1 \right\} \frac{p_{H_2O}}{\left[ (1 + \alpha)^{1/2} - 1 \right]} \quad (2.2.16)$$

$$\sigma_{V_{\cdot\cdot o}} = \sigma_{V_{\cdot\cdot o}}^* \left\{ \left[ 1 + \frac{\alpha}{p_{H_2O}} \right]^{1/2} - 1 \right\}^2 \frac{p_{H_2O}}{\alpha} \quad (2.2.17)$$

$$\sigma_p = \sigma_p^* \left\{ \left[ 1 + \frac{\alpha}{p_{H_2O}} \right]^{1/2} - 1 \right\} \left( \frac{p_{H_2O}}{\alpha} \right) p_{O_2}^{1/4} \quad (2.2.18)$$

여기서  $\alpha = \frac{8[Y_{Zr}']}{K_H}$  이고 ,  $\sigma_{H_i}^*, \sigma_{V_{\cdot\cdot o}}^*, \sigma_p^*$  는 차례대로 수증기 분압이 1 기압일때의 수소 이온 전도도, 수증기 분압이 0 기압일 때의 산소 이온 전도도, 그리고 산소 분압이 1 기압일 때의 정공의 전도도이다. 선행 연구자들 [21,24] 은 위의 식을 좀 더 간략화 하여 아래와 같이 정리하였다.

$$\sigma_{H_i} = \sigma_{H_i}^* \times f(P) \times f(\alpha) \times P^{1/2} \quad (2.2.19)$$

$$\sigma_{V_{\cdot\cdot o}} = \sigma_{V_{\cdot\cdot o}}^* \times \{f(P)\}^2 \quad (2.2.20)$$

$$\sigma_p = \sigma_p^* \times f(P) \times p_{O_2}^{1/4} \quad (2.2.21)$$

$$P = \frac{p_{H_2O}}{\alpha} \quad , \quad f(P) = \sqrt{1+P} - \sqrt{P} \quad , \quad f(\alpha) = \frac{\alpha}{\sqrt{1+\alpha} - 1}$$

즉, 전체 전기 전도도에서 산소 분압에 의존성을 보이는 것은 정공에 의한 전기 전도도 뿐이기 때문에, 전체 전기 전도도는 다음과 같은 형태가 된다.

$$\sigma_{tot} = a + bp^{1/4}_{O_2} \quad (2.2.22)$$

따라서 전체 전기 전도도를 산소분압의 1/4 승에 대해 도시를 하면, Fig.2.2.3 [24] 과 같은 개형이 될 것이다. 이 때 직선의 기울기가 b 이고 절편이 a 가 되는 것이며, 두 개의 고정된 수증기 분압에 대하여 산소 분압에 대해 측정한 전기 전도도 값이 있다면, 두 개의 기울기로부터  $\alpha$  값과  $\sigma_p^*$  값을 계산할 수 있고, 두 개의 절편으로부터 얻은 두 개의 연립 방정식을 풀면  $\sigma_{H_i}^*, \sigma_{V_o}^*$  를 계산해 낼 수 있다. 이 값들은 아래의 식과 같이 정리할 수 있다.

$$\sigma_{H_i}^* = \sigma_{H_i} (p_{H_2O} = 1) = \frac{1}{4} \frac{F\mu_{H_i}}{V_m} K_H \left[ (1+\alpha)^{1/2} - 1 \right] \quad (2.2.23)$$

$$\sigma_{V_o}^* = \sigma_{V_o} (p_{H_2O} = 0) = \frac{1}{16} \frac{F\mu_{V_o}}{V_m} K_H \alpha \quad (2.2.24)$$

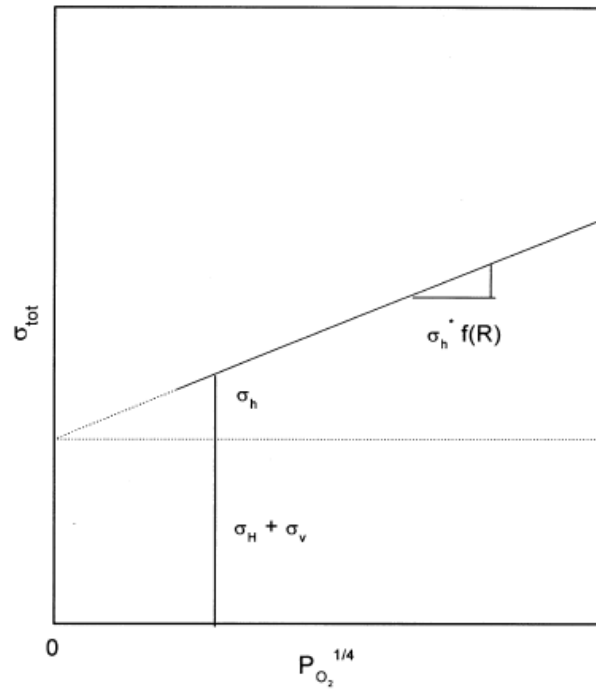
$$\sigma_p^* = \sigma_p (p_{H_2O} = 0, p_{O_2} = 1) = \frac{1}{\sqrt{16}} \frac{F\mu_p}{V_m} (K_H K_O)^{1/2} \alpha^{1/2} \quad (2.2.25)$$

$$\alpha = \frac{8[Y'_{Zr}]}{K_H} \quad (2.2.26)$$

각 전하 나르개의 부분 전기 전도도, 이동도, 수화 반응 평형상수 등을 얻을 수 있다. 다만 정공의 이동도에 대해서는  $\mu_p K^{1/2}_{ox}$  와 같이 산화 반응 평형 상수가 조합된 값만을 얻게 된다. 따라서 정공의

이동도를 얻기 위해서는 산소 부정비량 또는 정공의 농도와 같은 독립적인 정보가 더 추가되어야 한다. 전체 전기 전도도를 이용하여 각 전하 나르개들의 부분 전기전도도와, 수화 반응 평형 상수를





**Fig. 2.2.3** Schematic plot  $\sigma_{\text{tot}}$  vs  $P_{\text{O}_2}^{1/4}$  [24]

계산하는 방법은 이미 페로브스카이트계 수소 이온 전도체에 대해서 널리 사용되고 있는 방법이기도 하다. 최정식 [21] 은  $\text{SrCe}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ 에 대하여 Fig 2.2.4 와 같이 두 개의 수증기 분압에서 산소 분압에 대하여 전체 전기 전도도를 측정한 후 각 전하 나르개들의 부분 전기 전도도들을 구하였고, 다른 연구자들 역시 같은 방법[22,25]으로 여러 페로브스카이트계 수소 이온 전도체에 대한 연구를 수행한 바 있다. 본 연구에서는 이 방법을 유도하기 위해 가정했던 전하 중성 조건 (2.2.15)에 대해 정말 정공의 농도를 무시할 수 있는지, 정공의 농도를 무시하지 않은 전하 중성 조건 (2.2.7)을 이용하여 전기 전도도를 정리한 후 이를 측정한 전체 전기 전도도에 어떻게 적용할 것인지에 대한 고찰을 하였다.

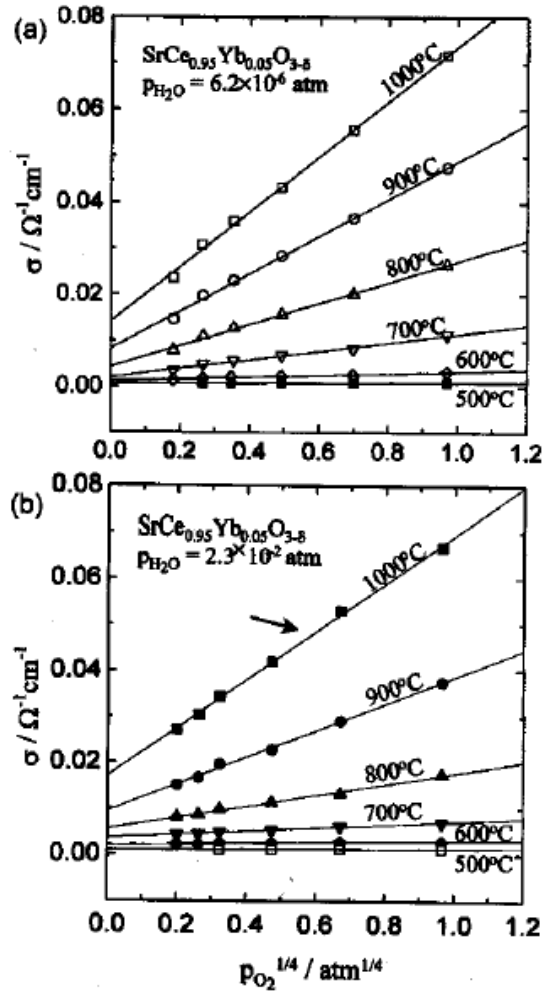


Fig 2.2.4 Total conductivity of  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_3$  vs  $p_{\text{O}_2}^{1/4}$  under a constant  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  at different temperatures : (a)  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 6.2 \times 10^{-6} \text{ atm}$ . and (b)  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.3 \times 10^{-2} \text{ atm}$ . [21]

### 2.2.3 화학 확산 계수

화학 포텐셜 물매 하에서 일어나는 물질 이동을 화학 확산이라고 하며, 이 때 물질은 전하를 갖고 있지 않는 중성종이다. 수소 이온 전도체 내부에서 수소 이온과 정공, 산소 이온 빈자리와 정공이 서로 짝을 지어 확산하므로 두 이온의 중성종이 움직이는 것과 같다. 물질이 이동하는 방향에 수직인 단위 시간, 단위 면적당 통과하는 양을 플럭스라고 한다. 이 플럭스는 다음과 같이 나타낼 수 있다. [10-12,26]

$$J_k = -\frac{\sigma_k}{z_k^2 F^2} \nabla \eta_k, \quad k = H^+, O^{2-}, h^+ \quad (2.2.27)$$

여기서  $\sigma_k$  는 나르개 k 의 부분 전기 전도도,  $z_k$  는 나르개 k 의 전자가, F 는 패러데이 상수 ( Faraday' s constant)이며  $\eta_k$  는 나르개 k 의 전기 화학 포텐셜 (Electrochemical potential) 이다. 각 나르개의 전기 화학 포텐셜은 이온화 평형에 의해 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$\begin{aligned} H^+ &= H + h^+ ; \quad \nabla \eta_{H^+} = \nabla \mu_H + \nabla \eta_{h^+} \\ O^{2-} &= O - 2h^+ ; \quad \nabla \eta_{O^{2-}} = \nabla \mu_O - 2\nabla \eta_{h^+} \end{aligned} \quad (2.2.28)$$

또한 계가 열린 회로이므로 흐르는 전류는 0 이라는 조건인 식 (2.1.14)를 적용하면, 앞서 2.1.5 열린 회로 기전력 부분에서 유도했던 것과 같이 전자 빈자리의 전기 화학 포텐셜은 (2.1.15)와 같이 정리된다. 이를 등가인 식 (2.2.29)로 다시 정리하면

$$\begin{aligned} \nabla \eta_{h^+} &= -t_{H^+} \nabla \mu_H + 1/2 t_{O^{2-}} \nabla \mu_O \\ &= -1/2 t_{H^+} \nabla \mu_{H_2O} + 1/2 (t_{H^+} + t_{O^{2-}}) \nabla \mu_O \end{aligned} \quad (2.2.29)$$

또한 제어하는 변수인  $H_2O$  의 화학 포텐셜에 대해서도 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$\begin{aligned}
H_2O &= 2H + O \\
\mu_{H_2O} &= 2\mu_H + \mu_O
\end{aligned}
\tag{2.2.30}$$

이제 (2.2.30)식과 (2.2.28)식을 (2.2.27)식에 대입하면 수소와 산소에 대한 플럭스를 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$J_H = J_{H^+} = \frac{\sigma_{H^+}}{2F^2} t_{h^+} \nabla \mu_O - \frac{\sigma_{H^+}}{2F^2} (1 - t_{H^+}) \nabla \mu_{H_2O} \tag{2.2.31}$$

$$J_O = J_{O^{2-}} = \frac{\sigma_{O^{2-}}}{4F^2} t_{h^+} \nabla \mu_O - \frac{\sigma_{O^{2-}}}{4F^2} t_{H^+} \nabla \mu_{H_2O} \tag{2.2.32}$$

이 때 화학 확산 계수는, 각 두 나르개에 대하여 산소의 화학 포텐셜 물매가 0 일 때 수증기의 화학 포텐셜 물매 하에서, 수증기의 화학 포텐셜 물매가 0 일 때 산소의 화학 포텐셜 물매 하에서, 총 4 개 종류의 화학 확산 계수로 정리할 수 있다. [10-12]

$$\begin{aligned}
\tilde{D}_{iO} &\equiv \frac{\sigma_{H^+} t_{h^+}}{2F^2} \left| \frac{\partial \mu_O}{\partial c_i} \right|_{\nabla \mu_{H_2O}=0} ; \\
\tilde{D}_{iH} &\equiv \frac{\sigma_{H^+} (1 - t_{H^+})}{2F^2} \left| \frac{\partial \mu_{H_2O}}{\partial c_i} \right|_{\nabla \mu_O=0} ; \\
\tilde{D}_{vO} &\equiv \frac{\sigma_{O^{2-}} t_{h^+}}{4F^2} \left| \frac{\partial \mu_O}{\partial c_v} \right|_{\nabla \mu_{H_2O}=0} ; \\
\tilde{D}_{vH} &\equiv \frac{\sigma_{O^{2-}} t_{H^+}}{4F^2} \left| \frac{\partial \mu_{H_2O}}{\partial c_v} \right|_{\nabla \mu_O=0}
\end{aligned}
\tag{2.2.33}$$

확산 계수를 의미하는 D 위의 ~표시는 확산 계수가 화학 확산 계수임을 구분하기 위한 기호이고, 첨자 두 글자 중 앞서 나오는 첨자는 i : interstitial site , v : vacancy 를 의미한다. 즉, i는 수소 이온, v 는 산소 이온을 의미하는 것이다. 뒤에 나오는 첨자는 O : Oxidation/Reduction , H : Hydration/Dehydration 을 의미한다. 즉 O 는 수증기 분압을 고정시킨 후 산소 분압을 바꿔줄 때에

일어나는 변화에 대한 정보이고, H 는 산소 분압을 고정시킨 후 수증기 분압을 바꿔줄 때 일어나는 변화에 대한 정보이다. 실험 결과를 토의하는데 혼란을 막고자 선행 연구자 [10-12] 들과 같이 본 연구에서도 이와 같은 Notation 을 사용할 것이다.

일반적으로 화학 확산 계수는 주어진 조건에서 물질이 얼마나 빠르게 이동하는 가에 대한 정보를 제공하는 것이다. 본 실험에서는 수증기 분압을 빠르게 변화시켜준 후, 전기 전도도를 시간에 대해 측정하여 각 전하 나르개의 화학 확산 계수를 계산해 보려 한다. 이를 위해서는 확산 방정식이 필요한데, 이는 역시 선행 연구자[27,28]들에 의해 잘 유도되어 있으므로 확산 방정식이 유도되는 과정에 대해 자세히 설명하려 한다.

일반적으로  $2a \times 2b \times 2c$  로 된 직육면체 시편으로 전기 전도도를 측정하는 데, 본 실험에서도  $2a \times 2b \times 2c$  로 된 시편을 이용하였으며, 확산 방정식 역시 이러한 직육면체 시편에 대해 유도되었다. 먼저 확산 방정식을 유도하려면 다음과 같은 가정이 필요하다. 화학 포텐셜 물매 하에 이동하는 물질은 가해진 화학 포텐셜 구간에서 일정한 화학 확산 계수를 가지고, 표면 반응 속도는 결합 농도에 선형적인 함수 관계를 갖는다고 가정한다. [27,28]

시편 주위의 수증기 분압이 갑자기 높아지거나 낮아지게 되면 수소이온과 산소이온은 독립적으로 화학 확산을 하게 된다. 이 때 시편 내부의 각 전하 나르개의 시간에 따른 농도 변화는 Fick 의 제 2 법칙을 따라 기술하면 다음과 같다.

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = \nabla(\tilde{D}_{kH} \nabla c_k) \quad (k = i, v) \quad (2.2.34)$$

이 때  $c_k$  는 전하 나르개의 농도이며  $\tilde{D}_{kH}$  는 주어진 수화/탈수화 반응에서의 각각의 화학 확산 계수를 의미한다. 화학 확산 계수는 주어진 화학 포텐셜 구간에서 일정한 하나의 상수로 가정하였기 때문에 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = \tilde{D}_{kH} \nabla^2 c_k \quad (k = i, v) \quad (2.2.35)$$

이를 이용하여 시편 내부의 전하 나르개의 전체 평균 농도 (Spatial average concentration),  $\bar{c}_k$  에 대한 일반해를 다음과 같이 쓸 수 있으며 [10-12,27],

$$\bar{c}_k - c_{k,0} = (c_{k,\infty} - c_{k,0})[1 - f(\tau_k)] \quad (2.2.36)$$

$c_{k,0}$  와  $c_{k,\infty}$ 는 각각 시간이 0 일 때와 무한대로 갔을 때의 농도를 의미한다. 이 때에 시간의 함수인  $f(\tau_k)$ 는 다음과 같은 형태이고,

$$f(\tau_k) = \left( \sum_{l=1}^{\infty} \frac{2L^2 \exp\left(-\frac{\beta_l^2 \tilde{D}_{kH}}{a^2} t\right)}{\beta_l^2 (\beta_l^2 + L^2 + L)} \right) \times \left( \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2M^2 \exp\left(-\frac{\gamma_m^2 \tilde{D}_{kH}}{b^2} t\right)}{\gamma_m^2 (\gamma_m^2 + M^2 + M)} \right) \times \left( \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2N^2 \exp\left(-\frac{\lambda_n^2 \tilde{D}_{kH}}{c^2} t\right)}{\lambda_n^2 (\lambda_n^2 + N^2 + N)} \right) \quad (2.2.37)$$

각  $\beta, \gamma, \lambda$  는  $L, M, N$  과 다음과 같은 관계를 가진다.

$$\begin{aligned} \beta_l \tan \beta_l &= L & ; & & L &= \frac{ak}{\tilde{D}} \\ \gamma_m \tan \gamma_m &= M & ; & & M &= \frac{bk}{\tilde{D}} \\ \lambda_n \tan \lambda_n &= N & ; & & N &= \frac{ck}{\tilde{D}} \end{aligned} \quad (2.2.38)$$

이 때,  $k$  는 각 나르개의 표면 반응 상수이다. 시편의 모양은 직육면체이지만,  $a = b \ll c$  인 bar-type 이므로, 앞의 두 항은 같은 항으로 취급하고,  $c$  가  $a$  보다 훨씬 크므로 앞의 두 항에 비해 무시 가능하다고 가정하면

$$f(\tau_k) = \left( \sum_{l=1}^{\infty} \frac{2L^2 \exp\left(-\frac{\beta_l^2 D_{KH} t}{a^2}\right)}{\beta_l^2 (\beta_l^2 + L^2 + L)} \right)^2 \quad (2.2.39)$$

이와 같이 식을 간략화 할 수 있게 된다. 여기서  $L$  이 무한대가 되면, 즉 전체적인 확산 반응이 화학 확산에 의해 지배된다면

$$f(\tau_k) = \left( \frac{8}{\pi^2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{(2l+1)\pi^2 D_{KH} t}{4a^2}\right)}{(2l+1)^2} \right)^2 \quad (2.2.40)$$

와 같이 더욱 더 간략화 할 수 있고,  $L \sim 0$  이 되면, 즉 전체적인 확산 반응이 표면 반응에 의해 지배된다면

$$f(\tau_k) = 1 - \exp\left[-2kt\left(\frac{1}{a}\right)\right] \quad (2.2.41)$$

와 같이 더욱 더 간략화 할 수 있게 된다. 따라서 전체적인 반응이 화학확산에 의해 결정되느냐 또는 표면 반응에 의해 지배되느냐에 따라 구할 수 있는 상수가 정해지는 것이며, 어느 하나에 의해 지배되지 않고 두 개의 효과가 경쟁적으로 일어나게 된다면 두 상수를 동시에 구하는 것이 가능하다. 본 실험에서는 각 안정화 곡선 마다 세 가지 경우 중 적절한 경우를 적용하여 분석을 할 것이다. 한편 위에서 구한 방정식은 농도에 대한 것이다. 하지만 측정하고 분석하게 될 곡선은 전기 전도도 안정화 곡선이기 때문에, 이 둘을 연결시킬 필요가 있다. 이를 위해서는 먼저 전하 중성 조건에서부터 시작해야 한다.



$$p = 2[V_{\cdot o}^{\cdot}] + [H_{\cdot i}^{\cdot}] - [Y_{\cdot z}^{\cdot}] \quad (2.2.42)$$

위의 식으로부터 각 전하 나르개의 농도들이 시간에 따라 변화하는, 즉 시간에 대한 미분항으로 나타내면 받개인 이트륨의 농도는 시간에 따라 변하지 않으므로 0 이 되므로,

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{2\partial[V_{\cdot o}^{\cdot}]}{\partial t} - \frac{\partial[H_{\cdot i}^{\cdot}]}{\partial t} = 2\nabla J_{V_{\cdot o}^{\cdot}} + \nabla J_{H_{\cdot i}^{\cdot}} \quad (2.2.43)$$

위와 같이 나타낼 수가 있다. 이 식을 처음 전기 전도도의 Nernst-Einstein 식과 함께 고려하면 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$\begin{aligned} \bar{\sigma} &= \sigma_0 - e(\mu_h - \mu_{H_i})(\bar{c}_i - c_{i,0}) - 2e(\mu_h - \mu_{v_o})(\bar{c}_v - c_{v,0}) \\ &= \sigma_0 - A_i[1 - f(\tau_i)] + A_v[1 - f(\tau_v)] \end{aligned} \quad (2.2.44)$$

$$\begin{aligned} A_i &= e(\mu_h - \mu_{H_i})(c_{i,\infty} - c_{i,0}) \\ A_v &= 2e(\mu_h - \mu_{v_o})(c_{v,0} - c_{v,\infty}) \end{aligned}$$

위의 식을 이용하면 수화 반응 시, 전체 전기 전도도가 시간에 따라 변화하는 것을, 각 전하 나르개들의 농도의 변화에 대해 이해하고, 각 안정화 시간 ( Relaxation time ,  $\tau$  ) 를 NLLS (Non-linear least square) fitting 을 통해 Numerical 하게 계산할 수 있다.

한편, 위의 확산 방정식은 전자 전도도가 큰 영역에서의 수소와 산소이온의 독립적 화학확산에 따른 2-fold 안정화 곡선에 대한 확산 방정식이었다. 따라서 정공의 농도가 아주 무시될 만한 영역에서의 확산 방정식도 고려를 해 볼 필요가 있다. 이 때에는 전하 중성 조건이 다음과 같이 될 것이다.

$$2[V_{\dot{o}}] + [H_{\dot{i}}] = [Y_{\dot{zr}}] \quad (2.2.45)$$

이를 역시 시간에 대한 변화량으로 나타내면

$$-\frac{2\partial[V_{\dot{o}}]}{\partial t} - \frac{\partial[H_{\dot{i}}]}{\partial t} = 2\nabla J_{V_{\dot{o}}} + \nabla J_{H_{\dot{i}}} = 0 \quad (2.2.46)$$

이와 같고, 위에서 처럼 Nernst-Einstein 식과 함께 고려한다면

$$\begin{aligned} \bar{\sigma} &= \sigma_0 + 2e(\mu_{V_{\dot{o}}} - \mu_{H_{\dot{i}}})(c_{v,\infty} - c_{v,0})[1 - f(\tau)] \\ &= \sigma_0 + A_{H_2O}[1 - f(\tau_{H_2O})] \end{aligned} \quad (2.2.47)$$

$$A_{H_2O} = 2e(\mu_{V_{\dot{o}}} - \mu_{H_{\dot{i}}})(c_{v,\infty} - c_{v,0})$$

전기 전도도의 안정화 곡선은 위와 같이 나타낼 수 있다. 즉 정공의 농도가 무시될 수 있는 영역에서의 수화/탈수화 반응에서는, 산소 이온 빈자리와 수소 이온이 서로 보상하는 관계에 있기 때문에, 두 이온의 흐름이 같다. 따라서 수소 이온, 두 개가 확산할 때 산소 이온 하나가 확산하게 돼, 앞서 설명한 2-fold 안정화 곡선이 아닌 단조 곡선이 이 영역에서의 전기 전도도 안정화 곡선이 될 것이다. 본 실험에서는 산소 분압을 조절하여 전기 전도도 안정화 곡선이 산소 분압에 따라 어떻게 변하여 가는지 분석하고, 화학 확산 계수 및 표면 반응 상수 등을 NLLS (Non linear least square ) fitting 을 통해 정량적으로 보고하고자 한다.

### 3. 실험방법

이번 장에서는, 시편의 합성 및 소결부터, 어떠한 목적을 위해 어떠한 실험을 했는 가에 대해 기술하려고 한다. 본 논문의 목적이 크게,  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 의 결합 구조와 반응 속도론적 분석, 소결 조제인  $\text{NiO}$ 의 영향 분석이 있으며, 수소 이온 전도체  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ 를 이용하여 열린 회로 기전력의 경로 의존성에 대한 실험적 논증을 해보는 것이다. 이를 분석하기 위해 사용한 방법은 크게 전기 전도도 측정과, 농도차 전지 법을 사용하였다. 또한 소결 조제를 사용한 시편과 사용하지 않은 시편의 물성을 비교하기 위해서 교류 2 단자 임피던스법을 이용하여 입계와 입자의 전기 전도도를 분리해보기도 하였다. 이 장에서는 바로 이러한 실험 방법과 실험 장치의 구성에 대하여 자세한 서술을 하려 한다.

### 3.1 시편의 합성 및 소결

페로브스카이트계 수소이온전도체의 반응속도론적 분석과 전기적 특성 분석을 위한  $\text{BaZrO}_3$  와, 농도차 전지 실험을 통한 열린회로기전력의 경로 의존성 실험을 위한  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  는 모두 전통적인 고상반응법을 통하여 이루어졌다.  $\text{BaZrO}_3$  의 경우, 소결조제를 사용하지 않고 치밀한 소결체를 얻기 위해서는 소결온도가  $1700^\circ\text{C}$  이상이 되어야 한다고 알려져 있으며, 본 연구실의 선행연구[17]에서는  $\text{NiO}$  를 소결조제로 사용하여  $1500^\circ\text{C}$  에서 소결하였고 상대밀도 95% 이상의 치밀한 소결체를 합성한 바 있으며, 본 실험의 목적 중 하나가 소결조제  $\text{NiO}$  가  $\text{BaZrO}_3$  의 반응속도론적, 전기적 특성에 어떻게 영향을 미치는가에 대한 분석을 하는 것이므로 선행 연구와 같은 방법으로  $\text{NiO}$  를 소결 조제를 사용하여 합성하였다. 또한 소결 조제를 사용하지 않고 합성한  $\text{BaZrO}_3$  는 Caltech 으로부터 의뢰를 받았던 시편을 사용하여 실험을 하였다. 농도차 전지 실험을 위한  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  의 제조는 소결조제 등을 사용하지 않고 잘 알려진 소결 조건에서[29] 소결을 진행하였다. 또한 합성, 소결한 시편들에 대해서는 모두 미세 구조를 분석하여, 상과 입자의 크기 등을 관찰하였다.

### 3.1.1 수소이온 전도체 BaZrO<sub>3</sub>의 합성 및 소결

본 실험에서 사용한 BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>는 소결조제를 첨가하여 소결한 시편과 소결조제를 사용하지 않고 소결한 시편, 두 가지이다. 소결조제를 첨가하여 소결한 시편의 원료 분말로는 Aldrich 사의 BaCO<sub>3</sub>(99.99%), ZrO<sub>2</sub>(99.99%), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.999%)를 사용하였으며, 소결조제로는 Aldrich 사의 NiO(99.999%)를 소결에 가장 적합하다고 판단된 [17] 함량인 1wt%를 첨가하였다. 각각의 분말을 원하는 몰비로 정확히 칭량한 후 Planetary ball mill 을 이용하여 180rpm 으로 6 시간동안 혼합하였다. 이 때 지르코니아 볼과 에탄올, 분말의 비는 1:1:1 이 되도록 하였다. 그 후 100°C 오븐에서 10 시간동안 건조시켰고 알루미늄 도가니에 담아 원하는 상을 얻기 위해 1150°C 에서 5 시간 하소하였다. 하소한 분말은 작은 입자 크기를 얻기 위해 planetary ball mill 을 이용하여 200rpm 에서 10 시간 동안 분쇄하였다. 분쇄한 분말은 53 μm 체를 이용하여 입자 크기가 큰 분말을 걸러내었고, 각 실험의 목적에 알맞는 모양으로 성형한 후 냉간 등방압(Cold Isostatic Pressure)을 150MPa 에서 약 5 분간 가해주었다. 성형 시편은 알루미늄 도가니에 담고 분위기 파우더로 시편을 덮은 뒤에 1500°C 에서 24 시간동안 소결하였다. 이 때의 승온 속도는 분당 3°C 로 승온하였다. 소결조제를 첨가하지 않고 순수하게 합성된 BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>는 Caltech. Prof. S.M. Haile 그룹에서 [14,32] 합성한 시편을 저속절단기(Low speed saw)를 이용하여 실험에 적합한 모양으로 자른 후 사용하였다. 소결체의 밀도를 측정하기 위해 사용한 방법은 아르키메데스 방법이었으며, 수증기 분압과 반응하는 수소 이온 전도체이기 때문에 증류수 대신 에탄올을 이용하였다. 입도 분석은 주사전자현미경사진(Scanning Electron Microscope, SEM)에 대해 선형 측정법(Linear Intercept Method)을 이용하였다.

### 3.1.2 수소이온전도체 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ 의 합성 및 소결

농도차 전지 실험을 위해서 제조한  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  는 선행연구에서 잘 알려진 [29] 소결 조건에서 고상 반응법을 이용하여 합성 및 소결하였다. 시편의 원료 분말로써 Aldrich 사의  $\text{SrCO}_3$  (99.99%),  $\text{CeO}_2$  (99.99%),  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (99.99%) 를 사용하였으며, 원하는 몰비로 정확히 칭량한 후, 지르코니아 볼과 에탄올, 분말을 1:1:1 의 비로 넣어준 후 Planetary ball mill 을 이용하여 180rpm 에서 6 시간동안 혼합하였다. 혼합한 분말은 100°C 오븐에서 10 시간 동안 건조시킨 후, 백금 도가니에 담아 1400°C 에서 10 시간 하소하였으며, 승온 속도는 분당 3°C 로 승온하였다. 하소한 분말은 매우 단단하게 굳어 유발을 이용하여 분쇄하였고, Planetary ball mill 을 이용하여 200rpm 에서 10 시간동안 분쇄하였다. 분쇄한 분말은 53  $\mu\text{m}$  체로 큰 입자들을 걸러 주었고 농도차 전지 실험에 알맞은 디스크 형태로 성형한 후, 냉간 등방압을 150MPa 에서 약 5 분간 가해 주었다. 성형 시편은 같은 성분의 분위기 분말로 덮은 후 백금 도가니에 넣고 1550°C 에서 10 시간 동안 소결하였으며 승온 속도는 분당 3°C 였다. 소결체의 밀도는 아르키메데스 방법으로 분석하였으며, 수증기분압과 반응하는 수소 이온 전도체이기 때문에 증류수 대신 에탄올을 이용하여 밀도를 측정하였다. 입도의 분석은 주사 전자 현미경 사진에 대해 선형 측정법을 사용하여 측정하였다.

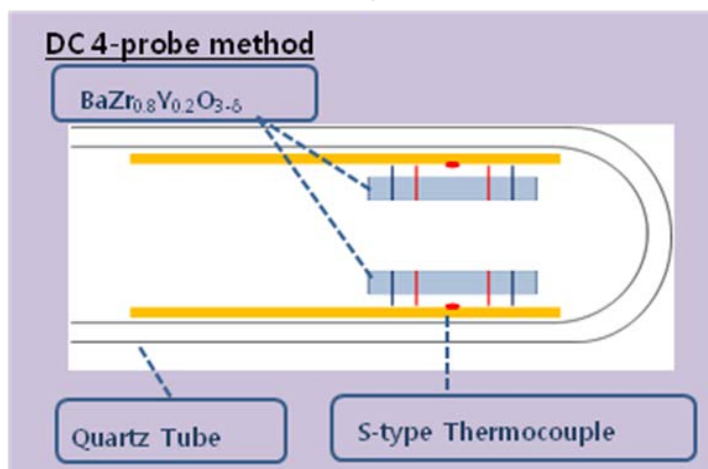
## 3.2 실험장치의 구성

### 3.2.1 수화/탈수화 과정에 의한 전기전도도 안정화 실험

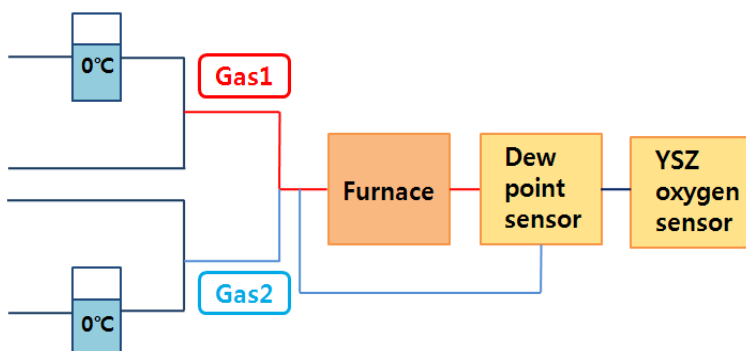
전기전도도의 측정은 일반적인 직류 4 단자법으로 측정하였으며, 시편을 막대 형태로 자른 후 백금선을 감아 4 개의 전극을 구성하였다. 상대적으로 양 쪽 바깥에 위치한 외부전극(Outer probe) 바깥쪽으로는 Engelhar 사의 백금 paste (Platinum Ink 6926, Engelhard, USA)를 발라서 시편과 백금선의 접촉이 잘 이루어질 수 있도록 하였다. 또한 소결조제 NiO 를 첨가하여 소결한  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  소결체와 소결조제를 첨가하지 않고 소결된  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 를 하나의 챔버 안에 넣고 동시에 측정을 함으로써, 두 시편의 열역학적 조건을 동일하게 만들어 주었기 때문에 소결조제가 전기적, 반응속도론적 특성에 미치는 영향에 대해서도 분석이 가능하도록 하였다. 시편의 온도를 정의하기 위해서는 S 형 열전대를 최대한 두 시편의 가운데에 위치시킴으로써 두 시편의 온도를 측정하였다. 전체적인 챔버의 모식도는 Fig 3.1 에 나타내었다. 본 실험에서는 주어진 열역학적 조건에서의 평형 전기 전도도 뿐만 아니라, 수화/탈수화 반응에 의한 전기전도도 안정화 곡선으로부터 화학 확산 계수(Chemical diffusivity)와 표면 반응 상수(Surface reaction rate coefficient) 등을 함께 추출해야 하므로, 챔버 안의 가스가 원활히 바뀌는 것이 매우 중요하다. 챔버 안의 가스가 바뀌는 속도가 시편의 반응속도보다 느리다면 전기전도도의 안정화 곡선은 가스가 교환되는 속도에 의해 지배될 것이다. 따라서 본 실험에서는 Fig 3.2 에서 나타낸 바와 같이 두 개의 가스관을 이용하였다. 하나의 가스관으로부터 나온 가스를 먼저 챔버에 흘려 초기의 열역학적 조건에서의 평형상태로 맞춘 후, 바꾸고자 하는 수증기 분압을 가진 가스를 두 번째 가스관에 흘려준다. 밸브를 이용하여 챔버 안에 들어가는 가스를, 첫 번째 가스관에서 나온 가스에서 두 번째 가스관에서 나오는 가스로 갑작스럽게 바뀌게 하였다. 이 때 두 가스의 수증기 분압은 0°C 물에 포화시켜 얻은 gas와 건조한 가스를 섞어 원하는 수증기 분압을 만들었으며, 산소 분압은 질소와 산소를 섞어 원하는 산소 분압으로 만들 수 있었다. 챔버 안을

통과한 가스는 General Eastern 사의 이슬점 측정기(Hygrometer, 1311DR)를 통과하도록 하여 수증기 분압을 측정하였고, 그 후 YSZ(Yttria Stabilized Zirconia) 산소 센서를 통과하여 산소 분압을 측정하였다. 이러한 방식으로 이슬점 측정기와 YSZ 산소 센서를 배치한 이유는 챔버 안을 이미 통과하여 나온 가스가 이슬점 측정기와 YSZ 산소 센서를 통과하기 때문에 챔버 안의 수증기 분압 또는 산소 분압이 어떠한 속도로 바뀌는 지에 대한 관찰이 가능하도록 하기 위함이다. 챔버를 통과하기 전에 이미 센서들을 위치시켜, 산소 및 수증기 분압의 변화를 체크한다면, 시간에 따라서 각 열역학적 변수들이 단계적 변화를 거치는지, 점진적 변화를 거치는지 알 수가 없다. 본 실험에서는 열역학적 변수, 즉 수증기 분압을 갑작스럽게 변화시켜 그에 대한 시편의 안정화 거동을 시간에 대하여 측정하는 실험이 포함되어 있기 때문에 이러한 배치를 하였다. 측정한 시편의 크기는 NiO 를 첨가한 시편에 대해서 약 2mm x 2mm x 15mm 이었고, NiO 를 첨가하지 않은 시편에 대해서 1.5mm x 1.5mm x 1.6mm 이었다. 수증기 분압과 산소 분압의 측정에 대해서는 3.3 과 3.4 에서 자세히 다루도록 하겠다.





**Fig. 3.1** The Schematic diagram of the reaction chamber for the electrical conductivity measurement of  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ .



**Fig.3.2** Total schematic diagram of Electrical conductivity measurement system of  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ .

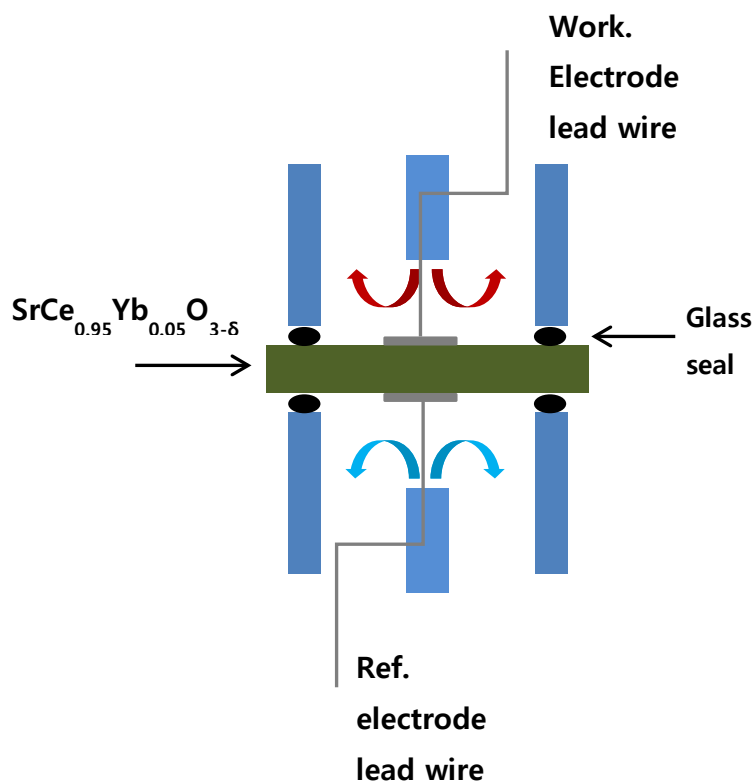


### 3.2.2 평형 전기 전도도의 측정

결합 구조를 분석하기 위해 측정한 평형 전기 전도도는, 시간에 따른 전기 전도도 변화 곡선을 측정하면서 이루어졌다. 시간에 따른 전기 전도도의 변화가 안정화 시간을 지나 평형 상태에 도달하게 되면, 그때의 열역학적 조건을 기록하여 평형 값을 정의하였다. 평형 값에 대한 열역학적 변수는 수증기 분압, 산소 분압, 온도였으며 수증기 분압 범위는 약  $10^{-4.5}$ – $10^{-1}$  atm 이고, 산소 분압 범위는  $10^{-20}$ – $1$  atm 이었다. 측정 온도는 현재  $700^{\circ}\text{C}$  와  $800^{\circ}\text{C}$  에서 이루어졌다. 측정한 시편의 크기는 앞서 언급한 시편과 동일하다. 이렇게 해서 얻은 평형 전기 전도도는 결합 구조를 바탕으로 계산한 전기 전도도의 식으로부터 2-variable fitting 을 통해, 각 결합 농도를 결정하는 평형 상수와 이동도를 계산해내는 것에 그 목적이 있다.

### 3.2.3 농도차 전지 실험

열린 회로 기전력 (Open Circuit Voltage)의 경로의존성을 확인하기 위해서 농도차 전지 실험을 하였다.  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  시편은 디스크 형태로 소결하였고, 양 면을 표면의 거칠기가 약  $10\mu\text{m}$  가 되도록 연마하여 시편의 두께가 잘 정의되도록 하였으며 농도차 전지 실험에서 가장 중요한 가스의 실링 (Sealing)도 용이하도록 하였다. 시편의 지름은 약 10mm 였고, 두께는 2.6mm 였다. 반응 챔버의 모식도를 Fig 3.3 에 나타내었다. 시편의 양 전극은 백금 paste 를 바르고 그 위에 백금 mesh 를 붙인 상태로 백금 paste 제조사의 메뉴얼대로  $1000^{\circ}\text{C}$  에서 2 시간동안 소부하여 삼상계면 (Triple Phase Boundary)을 형성하도록 하였고, 접합한 백금 mesh 로 신호를 받아 열린 회로 기전력을 측정할 수 있도록 하였다. 사용한 멀티 미터는 Kiethly 사의 Kiethly2000 을 사용하였다. 알루미늄 튜브와 시편 사이에는 Pyrex glass ring 을 위치시켜 고온( $900\sim 1000^{\circ}\text{C}$ )에서 열처리를 하여 스프링 로딩에 의해 알루미늄 튜브와 시편이 잘 밀착되도록 해서 Working electrode 와 Reference electrode 로 각각 흐르는 가스들이 서로 섞이지 않도록 하였다. 이에 대한 실링 테스트는 Reference electrode 와 Working electrode 양쪽에 질소 가스를 흘려주다가 갑자기 Working electrode 쪽의 가스를 공기나 산소로 바꿔주었을 때 Reference electrode 를 통과하여 나온 가스의 산소 분압이 얼마나 바뀌는 가를 관찰하는 방법으로 실행하였다. 전기 전도도 안정화 실험과 마찬가지로 농도차 전지 실험에서도 가스의 변화가 원활히 이루어질 수 있도록 3-way 밸브를 이용하여 미리 준비된 가스를 바꿀 수 있도록 하였다. 또한  $0^{\circ}\text{C}$  물에 포화시킨 가스를 이용하여 수증기 분압을 조절하였고, 질소와 산소를 섞어 산소 분압을 조절하였다. 각 electrode 를 통과하고 나가는 가스는 이슬점 측정기와 YSZ 산소 센서를 통과시킴으로써 수증기 분압과 산소 분압을 측정하였다.



**Fig. 3.3** The Schematic diagram of Galvanic cell for ocv measurement of  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$

### 3.2.4 열린회로 기전력 측정의 경로 지정

농도차 전지 실험의 목적은 수소이온전도체와 같이 전하나르개가 둘 이상인 다(多)성분계 (Multinary system) 에서 열린회로 기전력의 구동력 역시 둘 이상이 되는데, 이 때의 열린회로 기전력이 경로에 의존하는 함수인가 아닌가를 확인하는 것이다. 따라서 본 실험에서는 경로를 지정하는 것이 매우 중요하며, 각 상태들에서의 열역학적 변수를 동일하게 만들어 주는 것이 이 실험의 핵심이라고 할 수 있다. 본 실험에서는 참고문헌 [19]를 참고하여 열역학적 변수, 즉 수증기 분압과 산소 분압을 제어하기 쉬우면서도 열린 회로 기전력의 크기가 클 것이라 기대되는 경로를 지정하였다. 실험 방법은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 먼저 열린 회로 기전력의 시간 의존성을 보기 위해 경로 1 과 경로 2, 경로 3 을 지정하여 열린 회로 기전력의 차이를 측정한 실험이고, 열린 회로 기전력의 경로에 대해 의존성을 보기 위해, 경로 1, 경로 2 의 열린회로 기전력을 측정한 실험이다. 전자에 대한 실험을 실험 1 이라 명명하고 후자에 대한 실험을 실험 2 라고 명명하려 한다. 이와 같이 실험을 두 가지로 나눈 이유는 열린 회로 기전력의 시간 의존성과 경로 의존성을 동시에 관찰하기 힘들기 때문이다. 각 실험은 모두 Fig 3.4 와 같은 열역학적 조건을 이용하여 측정하였고 Fig. 3.5 와 같이 Reference 전극의 상태를 그대로 두고 Working 전극의 상태를 순서대로 바꾸어주면 결국 시간이 지나면서 하나의 열린 회로 기전력의 값을 갖게 된다. 이는 경로가 어떠한 시간이 지나면서 적분 경로가 하나로 정해지게 때문인데, 이로서는 열린 회로 기전력의 시간 의존성은 볼 수 있지만, 경로 의존성에 대해서 논의 하기가 매우 어렵다. 따라서 경로 의존성을 논의 하기 위해서는 Fig. 3.6 와 같이 Reference 전극의 상태를 바꾸어주면서 열린 회로 기전력을 측정한 후 각각의 상태에 따른 기전력을 더하여 주어야 한다. 즉 ①-② 상태에서의 기전력과 ②-③상태에서의 기전력을 더한 것과 ①-④ 상태에서의 기전력과 ④-③ 상태에서의 기전력을 더한 것을 비교하는 것이 올바른 열린 회로 기전력의 경로 의존성을 볼 수 있는 실험 경로라 판단하였다. 또한 전하 나르개 이온이 하나 밖에 없는 이(二)성분계에 대한 실험을 같은 실험 1 과 실험 2 에 대하여 진행하였다. 물질로는

YSZ (Yttrial Stabilized Zirconia) 를 사용하였으며 이를 통해 이성분계에서는 열린 회로 기전력이 상태 함수로 정의되어 경로에 무관한 값을 가질 것이라는 예상에 대해서 실험적으로 증명하기 위함이다.

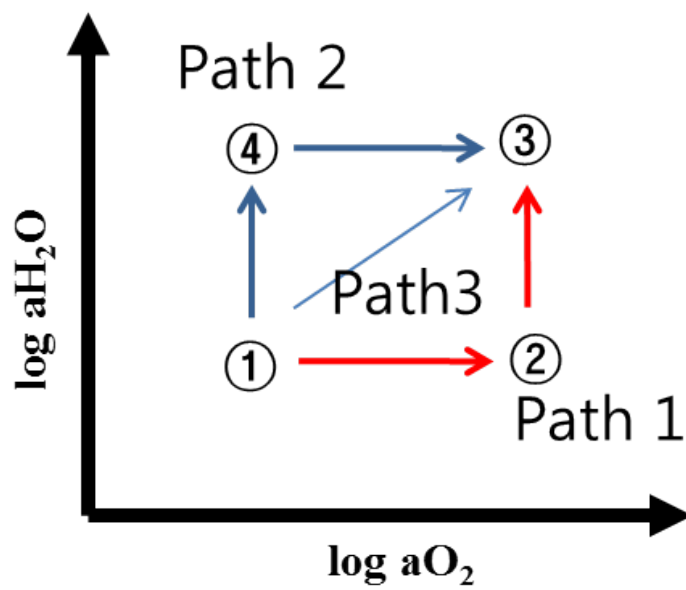


Fig. 3.4 Thermodynamic state



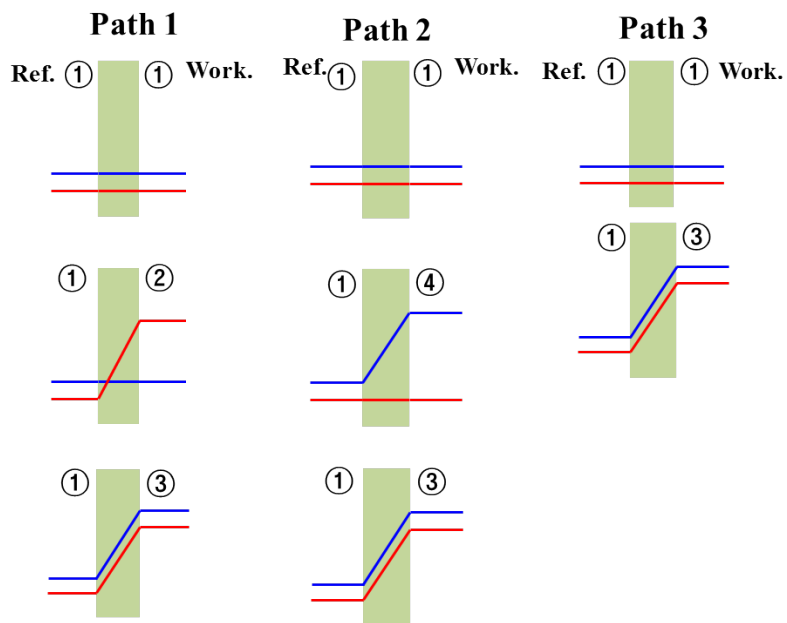
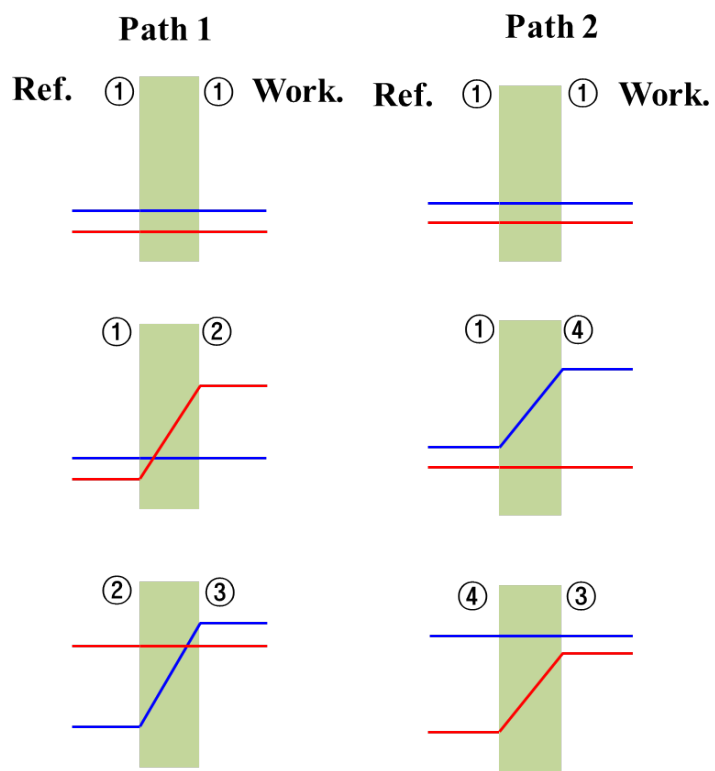


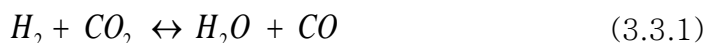
Fig. 3.5 Experiment paths of the experiment I



**Fig 3.6** Experiment paths of the experiment II.

### 3.3 수증기 분압의 조절 및 측정

수소 이온 전도체는 일반적으로 분위기 가스 중의 수증기와 반응하여 물질 내로 수소이온이 확산한다. 따라서 수증기 분압은 중요한 열역학적 변수이며, 이를 잘 조절하는 것이 수소이온 전도체의 수소 이온 전도도 측정의 가장 핵심적인 부분이 되는 것이다. 또한 가스 실린더로부터 챔버에 이르기까지 가스라인의 실링도 수증기 분압을 일정하게 유지시키기 위한 조건이다. Hygrometer의 제조사인 General Eastern사에 의하면 타이곤(Tygon)이나 니따무어(Nitta moore)와 같은 고분자 튜브는 수증기 분자를 잘 통과할 수 있기 때문에, 동관이나 스테인리스 스틸관으로 가스 라인을 제작하라고 권장하기 때문에, 본 실험에서는 모든 가스라인을 동관으로 제작하였다. 가장 습한 가스는 0°C의 온도를 갖는 물을 통과시켜 0°C의 이슬점을 갖는 가스를 사용하였다. 가장 건조한 기체를 얻는 방법에 대해서는 본 실험실의 선행연구[를 참조하여 실리카겔(Silicagel)이나 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>등을 건조제로 사용하여 수증기분압을 측정하여 보기도 하고, 물을 액체 질소로 얼려서 Cold Trap으로 사용하여 보기도 하였지만, 200sccm의 유량을 갖는 기체를 건조시키기에는 적당하지 않았다. 반면 가스 실린더의 가스를 물이나 다른 장치를 통과하지 않고 그대로 흘러 주었을 경우 약 10<sup>-4.5</sup>atm 정도의 수증기 분압을 가지는 것으로 측정되어, 건조한 가스의 경우에는 건조한 가스를 만들어 주는 장치는 사용하지 않고 그대로 가스 실린더의 가스를 사용하였다. 따라서 본 실험에서 물성을 측정한 수증기 분압의 범위는 10<sup>-5</sup>< p<sub>H<sub>2</sub>O</sub> / atm < 10<sup>-1</sup> 이었고, 최소 수증기 분압과 최대 수증기 분압 사이의 수증기 분압은 두 가스를 적당한 비율로 섞어 조절하였다. 한편 본 실험에서는 CO-CO<sub>2</sub> 가스를 혼합하여 화학적 방법으로 환원성 분위기를 조절한다. 이 때 H<sub>2</sub>O분자와 CO<sub>2</sub>분자의 반응, 즉 식 (3.3.1)의 반응 때문에 0°C 물에 포화시킨 가스를 흘려주더라도 반응관 안에서는 높은 온도에 의해 0°C의 이슬점을 갖는 기체가 아닌 다른 수증기 분압을 나타낼 수 있다.



이에 대해서 열역학 반응식을 이용하여 본 실험의 측정 범위에서 수증기 분압이 변화하는 크기를 계산한 결과,  $10^{-5}\text{atm}$  수준으로 측정하는 범위 안에서는 식(3.3.1)에 의한 수증기 분압의 변화는 무시할 수 있을 것이라 판단하였다. 수증기 분압의 측정은 앞서 설명한 바와 같이 모두 General Eastern 사의 Hygrometer 1311DR 로 이루어졌으며 제조사가 제공하는 이 기기의 정확도는  $0.2^{\circ}\text{C}$  였다.

### 3.4 산소 분압의 조절 및 측정

수소이온전도체 역시 산화물이기 때문에 주변의 산소 분자와 반응하여 산소 분자의 출입 반응이 일어나게 되며 이는 산소 분압 역시 매우 중요한 열역학적 변수라는 것을 의미한다. 산소 분압의 조절은 99.99%의 순도를 갖는 Ar 또는 N<sub>2</sub> 가스를 Air 또는 O<sub>2</sub> 와 섞어 조절 하였다. Ar 과 N<sub>2</sub> 가스는 가스 실린더에서 나온 그대로 산소 분압을 측정하였을 시 약 10<sup>-4</sup>atm 의 산소 분압을 가지므로 본 실험에서 측정한 산화 분위기의 범위는 산소 분압 약 10<sup>-4</sup> < pO<sub>2</sub> / atm < 1 이었다. 또한 환원성 분위기는 CO-CO<sub>2</sub> 가스를 섞어 화학적인 방법으로 조절을 하였으며, 이 때의 산소분압 범위는 약 10<sup>-20</sup> < pO<sub>2</sub> / atm < 10<sup>-13</sup> 이었고, 측정온도에 따라 CO-CO<sub>2</sub> 가스를 섞어 만들 수 있는 산소 분압에 한계가 있기 때문에 산소 분압 범위 10<sup>-4</sup> < pO<sub>2</sub> / atm < 10<sup>-13</sup> 에 대해서는 측정을 할 수가 없었고, 경향성과 결합구조에 근거하여 물질의 전기적 특성을 유추해 볼 수 밖에 없었다. 산소 분압의 측정은 YSZ 산소 센서를 이용하여 측정하였다. 이온 나뉠수가 1 일 때 Nernst 방정식 3.4.1 을 이용하여 YSZ 양단의 기전력을 측정한 후 역산하는 방법으로 산소 분압을 정의하였다.

$$U = -\frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}}{P_{O_2,ref}} \quad (3.4.1)$$

이 때 U 는 YSZ 의 열린 회로 기전력이고 R 은 기체상수, T 는 온도(K), F 는 Faraday constant 이다. 기준으로 사용한 산소 분압, p<sub>O<sub>2</sub>,ref</sub> 는 대기압으로 0.21atm 이었다.

### 3.5 교류 2 단자 임피던스 방법

Fig. 3.1 의 주사 전자 현미경 사진을 보면 소결 조제의 유무에 따른 두 종류의  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  는 약 다섯 배 정도의 입자 크기의 차이를 가진다. 소결 조제를 사용하여 소결한 시편의 경우 입자 크기가 더 크게 분석 되었다. 따라서 이 두 시편의 입자의 전기적 물성을 비교하기 위해서는 측정하는 전기 전도도등의 물성이 온전히 입자에 의한 것이라고 주장할 수 있어야 한다. 이를 분석하기 위해서 교류 2 단자 임피던스 방법을 이용하였다. 시편은 1mm x 1mm x 15mm 의 Semi-infinite Bar-type 의 시편을 사용하였으며, 이 때의 열역학적 조건은 0°C 의 물에 포화 시킨 공기를 200 sccm 으로 흘려 주었고, 온도는 약 600°C 에서 200°C 의 범위에서 측정하였다.

## 4. 결과

### 4.1 시편의 합성 및 소결 결과

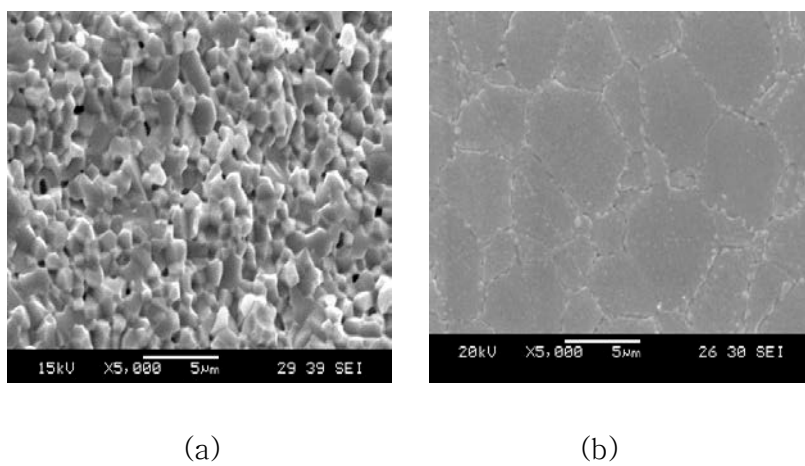
#### 4.1.1 수소 이온 전도체 BaZrO<sub>3</sub>의 합성 및 소결 결과

3. 실험방법에서 설명한 방법으로 제조한 소결조제 NiO 를 첨가한 시편의 정보와 소결 조제를 첨가하지 않은 시편의 소결 조건에 대한 정보 및 밀도, 미세구조정보에 대해 Table 4.1.1 에 나타내었으며, X-ray 회절 분석과 주사전자현미경 사진을 Fig 4.1.1 과 Fig 4.1.1 에 나타내었다. 먼저 두 시편 모두 상대밀도 94% 이상의 (BaZrO<sub>3</sub> 의 이론밀도  $6.21\text{gcm}^{-3}$ ) 실험에 적합한 치밀한 소결체임을 확인하였으며, X-ray 회절 분석 결과, 2 차상이 존재하지 않는 페로브스카이트 BaZrO<sub>3</sub> 의 단일상임을 확인하였다. 주사전자현미경 사진을 이용하여 계산한 입자 크기는, 소결조제를 첨가하여 소결한 시편의 경우  $(4.7 \pm 0.8) \mu\text{m}$ , 소결조제를 첨가하지 않은 순수한 소결체의 경우  $(0.98 \pm 0.03) \mu\text{m}$  로 약 다섯 배 가량의 차이가 있지만, 측정온도가 600~800°C 의 고온임을 고려하였을 때 입계가 전체적인 전기 전도도에 미치는 영향은 미비할 것으로 예상되기 때문에 본 실험에서 분석하는 전기적 특성은 입자에 의한 전기적 특성일 것이라 예상하였으며, 이를 확인하기 위해 교류 2 단자 임피던스 방법을 통해서 입자와 입계의 전기 전도도를 저온에서 분리를 시도하였다.

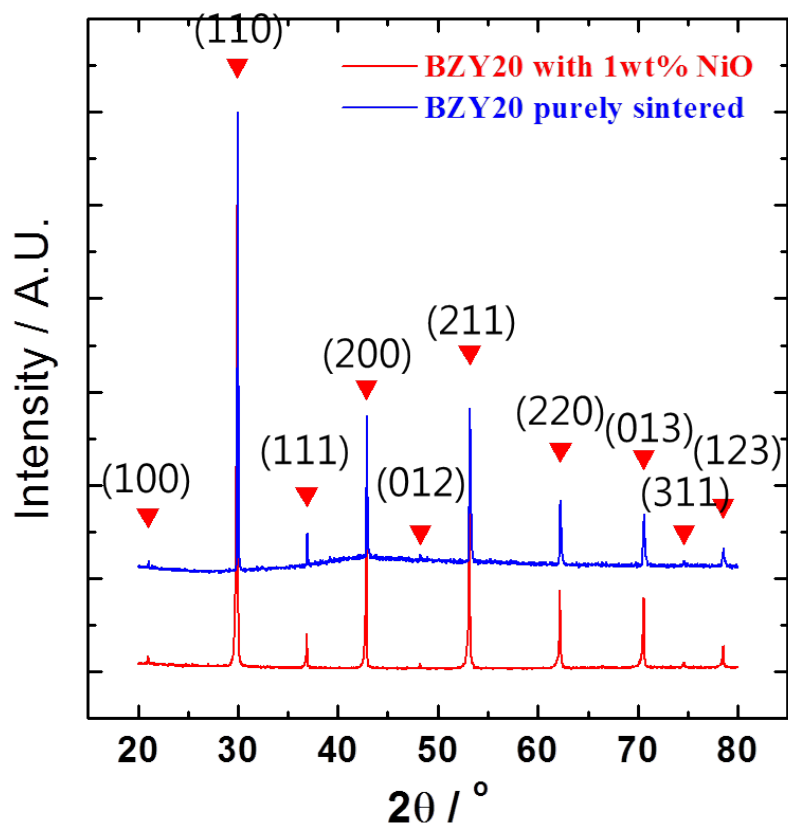
**Table 4.1.1** Sintering information of  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

Sintering aid	1wt% NiO	None
Sintering temperature	1500 °C, 24hr	1600 °C 24hr
Relative density	(95.2 ± 0.2) %	(94.1 ± 0.5) %
Grain size	(4.7 ± 0.8) μ m	(0.98 ± 0.03) μ m





**Fig. 4.1.1** SEM image of both specimens, , BZY w/o NiO (a) and BZY with 1wt% NiO (b).



**Fig. 4.1.2** XRD analysis of both specimens, BZY w/o NiO and BZY with 1wt% NiO

#### 4.1.2 수소이온전도체 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ 의 합성 및 소결 결과

앞서 언급한 방법대로 고상 반응법을 이용하여 제조한  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  의 미세 구조 분석 결과에 대해 Fig. 4.1.3 에 X-ray 회절 분석, Fig. 4.1.4 에 주사 전자 현미경사진을 나타내었다. 아르키메데스 법으로 측정한 소결체의 상대밀도는 97% 이상으로 매우 치밀한 소결체임을 확인하였으며 X-ray 회절 분석결과 소결체가 2 차상이 없는 페로브스카이트  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  의 단일상을 가지고 있음을 확인하였다. 선형측정법을 이용한 입도 분석 결과, 입자는  $(21 \pm 3) \mu\text{m}$  의 크기를 가지고 있었다. 따라서 합성한  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  가 농도차 전지 실험에 적합한 치밀한 단일상 소결체인 것으로 판단하였다.

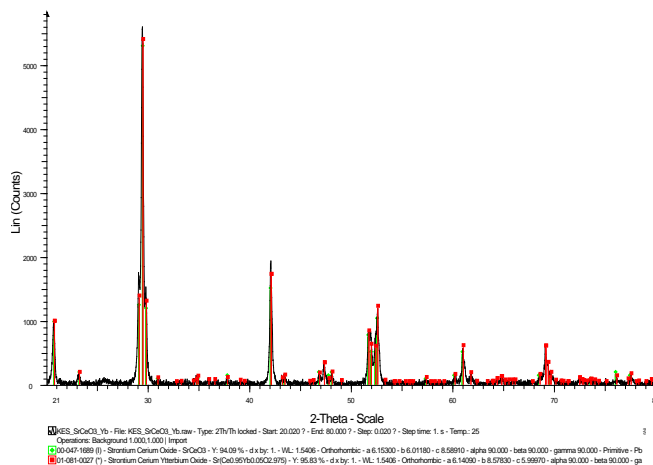


Fig. 4.1.3 XRD analysis of  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  sintered body.

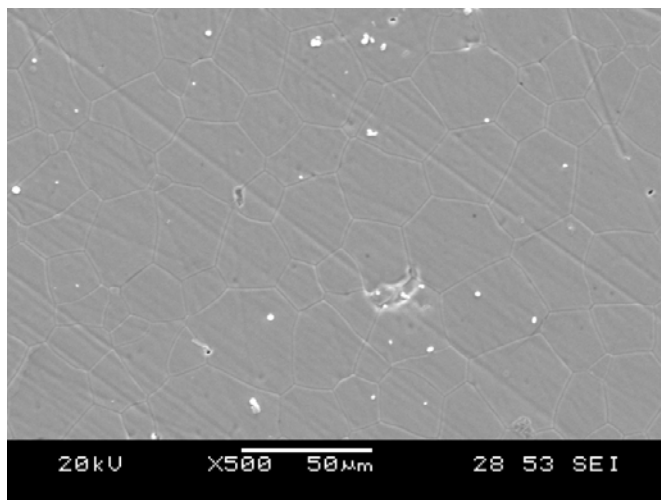


Fig. 4.1.4 SEM image of  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  surface.

## 4.2 수화/탈수화 반응에 따른 전기 전도도 안정화 곡선 결과

전체 전기 전도도를 직류 4단자 법으로 측정하여 시간에 따른 수화/탈수화 안정화 곡선을 얻게 되면 2. 문헌연구에서 논의 했던 확산 방정식을 통해 화학 확산 계수, 표면 반응 상수 등 속도론적 물성에 대한 정량적 평가가 가능하다. 본 실험에서 측정한 온도는 700°C와 800°C 이며, 수증기 분압 약  $10^{-4.5} \sim 10^{-2}$  atm 의 범위에서 수화/탈수화 반응을 유도하였고, 수화 반응 중 고정되어야 하는 산소 분압은 약  $1 \sim 10^{-20}$  atm 범위 안에서 모든 측정이 이루어졌다. 전형적인 산화 분위기속에서의 안정화 곡선은 Fig. 4.2.1과 같다. 한편 반응 속도론적인 분석을 위해서는, 시편이 반응하고 안정화 하는 거동에 비해 분위기 가스의 변화가 훨씬 더 빨리 이루어져야 한다. 그렇지 않으면 전기 전도도의 안정화 곡선이 가스의 변화 속도에 방해를 받아 올바른 반응 속도론적 물성을 분석할 수가 없다. 따라서 이를 확인하기 위해 Fig 4.2.2에서 수화/탈수화 반응 시 전기 전도도의 안정화 곡선에 비해 분위기 가스의 교환이 얼마나 빠르게 일어나는 가에 대해 비교해 보았다. 수화 반응시 (a) 에는 소결 조제를 첨가한 시편과 첨가하지 않은 시편의 전기 전도도 곡선 모두 가스의 교환보다 훨씬 느리게 변화하기 때문에, 가스의 교환 속도가 전기 전도도 안정화 곡선에 방해를 주지 않았을 거라 판단된다. 하지만 탈수화 반응시의 가스의 변화는 수화 반응시에 비해 훨씬 느리다. 반응 온도에 따라 산소 분압이 조절되는 화학적 방법 ( $\text{CO}-\text{CO}_2$ )과 다르게 물리적으로 가스 분자를 뽑아내는 데에 걸리는 시간이 훨씬 오래 걸리기 때문이라 생각된다. 예를 들어 시편 표면에 붙어 있는 수증기 또는 산소 분자들을 물리적으로 밀어내는 것이, 수증기 또는 산소 분자들을 흘려서 그 활동도를 높여 주는 것보다 시간이 오래 걸릴 것이다. 탈수화 반응을 보면 (b), 확실히 가스의 변화 속도가 전기 전도도 안정화 곡선과 함께 변하고 있는 것을 볼 수 있기 때문에, 탈수화 반응에 대해서는 속도론적 분석이 가능할 수 없다. 따라서 본 실험에서 다루는 모든 반응 속도론적 상수는 수화 반응시에 대해서만 계산을 할 수 밖에 없었다. 수화 반응에 대해서는 측정한 모든 전기 전도도 안정화 곡선이, 수증기 분압의 변화보다 훨씬

느려서, 수증기 분압의 변화는 상대적으로 단계적 변화 (Step-to-step)를 거쳤다고 가정할 수 있었다. (Appendix에 모든 곡선에 대해 수증기 분압의 변화와 함께 도시하겠습니다) 이러한 문제는 시편의 크기를 크게 함으로써 해결할 수 있지만, 그렇게 된다면 화학 확산이 전체 반응을 지배하는 ‘Diffusion controlled case’가 되어, 표면 반응 상수에 대한 정보를 얻을 수가 없게 되므로, 본 실험에서는 화학 확산과 표면 반응이 둘 다 계산될 수 있도록 시편 크기를 조절하였기 때문에 탈수화 반응에 대한 반응 속도론적 상수를 계산할 수가 없었고, 다만 탈수화 반응시의 화학 확산 계수에 대해서는 선행 연구에서 이미 탈수화 안정화 곡선을 통해 계산한 바 있으며, 수화/탈수화 반응시에 나타나는 화학 확산 계수는 수소 이온과 산소 이온 모두 1~2배 차이 정도의 근소한 차이만을 가지므로, 본 실험에서의 수화/탈수화 반응시의 화학 확산 계수들도 그와 같은 정도의 차이를 가질 것으로 예상하였다. 고정된 산소 분압 하에서, 수증기 분압의 변화에 의해 일어나는 전기 전도도 안정화 곡선의 결과를 Fig. 4.2.3과 Fig. 4.2.4에 나타내었다. 나타낸 곡선들은 모두 동일한 범위의 수증기 분압에서 수화 반응을 유도한 것으로, 나머지 2개 범위의 수증기 분압에서의 수화 반응에 대한 전기 전도도 안정화 곡선은 Appendix에 나타내었다. 이 전기 전도도 안정화 곡선을 2-fold kinetics로 분석하여 반응 속도론적 상수들에 대한 정보를 분석할 것이다.

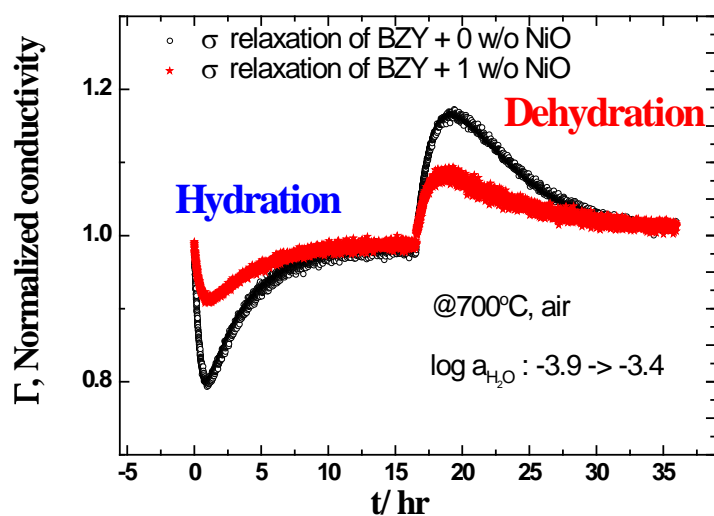
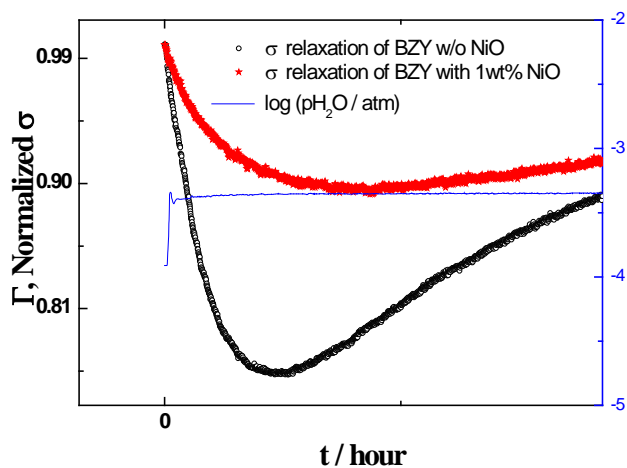
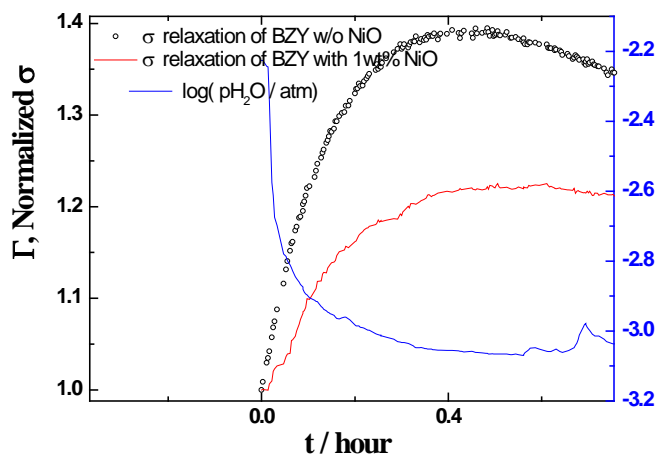


Fig 4.2.1 Typical electrical conductivity relaxations of BZYs upon hydration/dehydration at oxidizing atmosphere.



(a)



(b)

**Fig. 4.2.2** (a) Electrical conductivity relaxation of BZY w/o NiO and BZY with 1wt% NiO upon hydration at 700°C for comparison of the rates of relaxation and gas exchange. (b) upon dehydration.



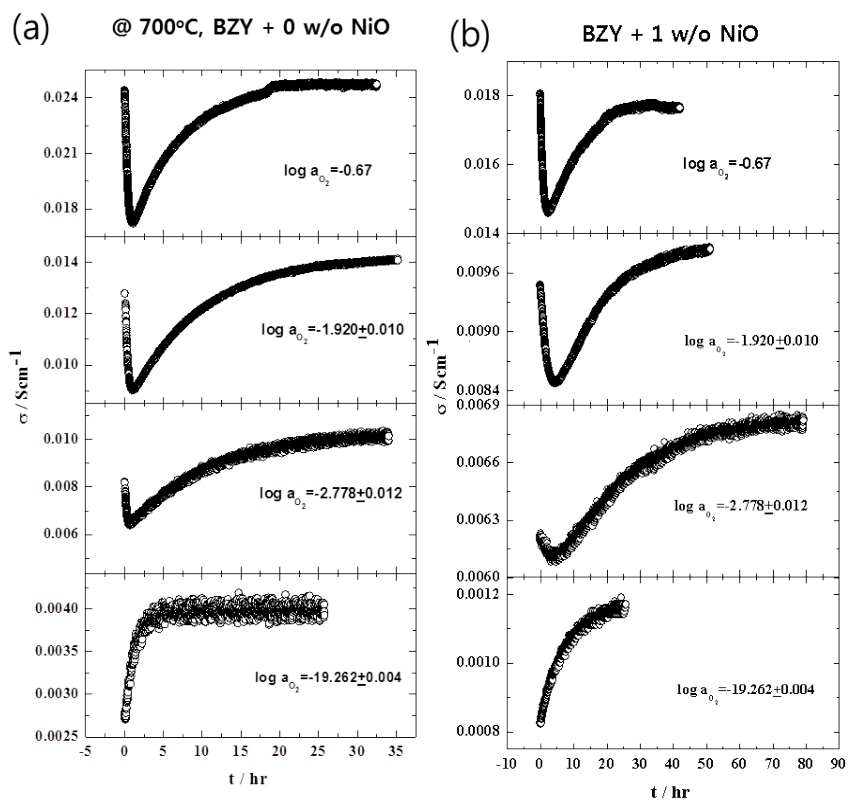


Fig. 4.2.3 Conductivity relaxation curves upon hydration,  $\log a_{\text{H}_2\text{O}} = -(2.80 \pm 0.10) \rightarrow -(2.30 \pm 0.18)$  at 700°C of BZY + 0 w/o NiO (a), of BZY + 1 w/o NiO (b).

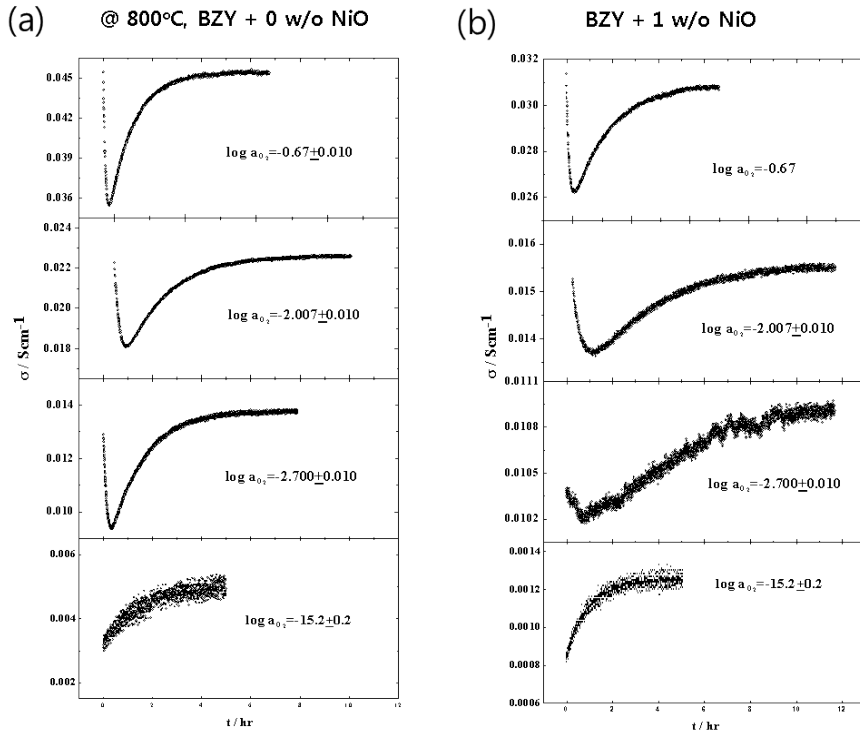
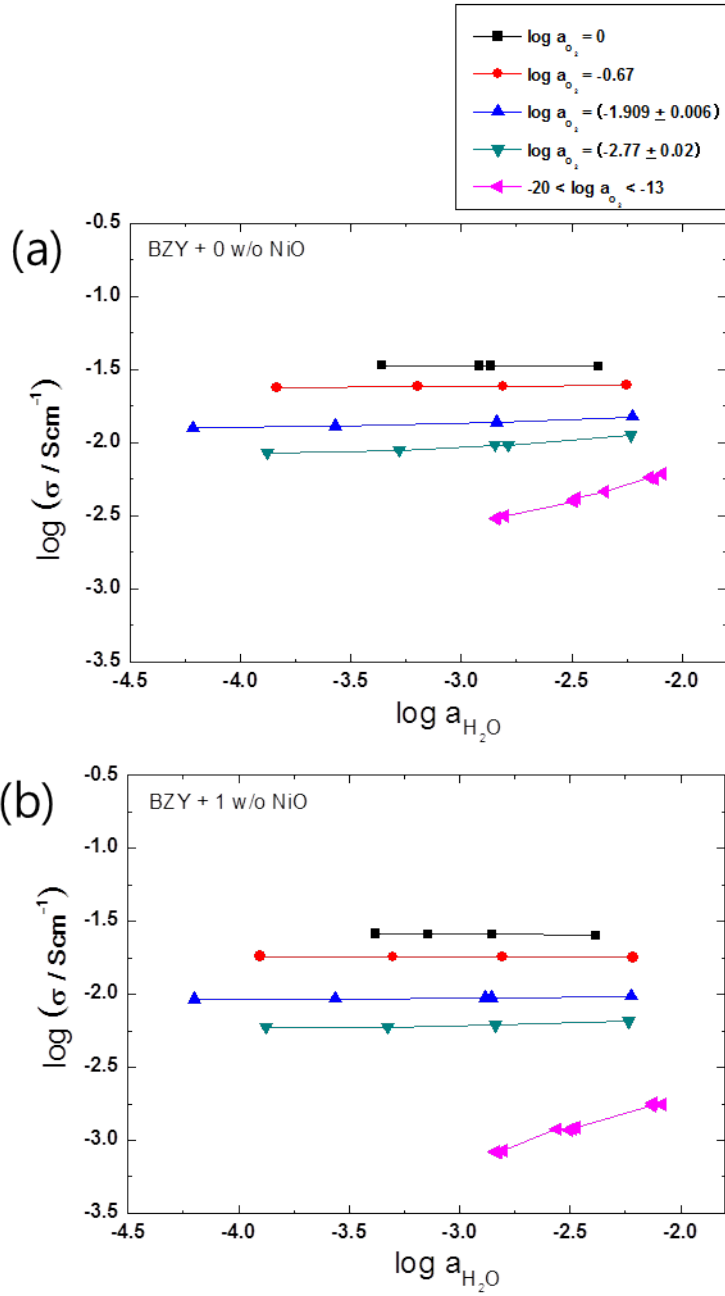


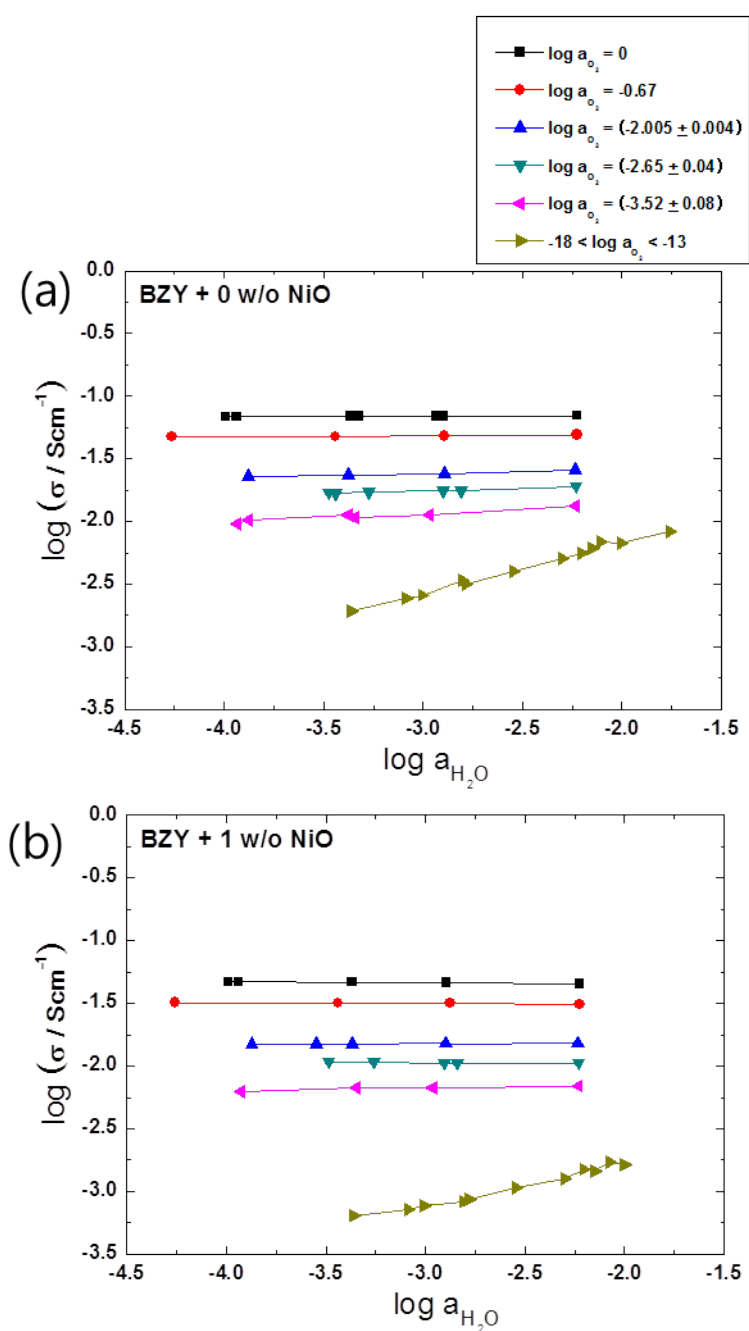
Fig. 4.2.4 Conductivity relaxation curves upon hydration,  $\log a_{\text{H}_2\text{O}} = -(2.88 \pm 0.02) \rightarrow -(2.22 \pm 0.02)$  at 800°C of BZY + 0 w/o NiO (a), of BZY + 1 w/o NiO (b).

### 4.3 평형 전기 전도도 측정 결과

평형 전기 전도도는, NiO 를 첨가한 시편과 첨가하지 않은 시편 모두 하나의 챔버 안에서, 동일한 열역학적 조건이라 가정할 수 있는 상태에서 측정되었다. 열역학적 변수는 앞서 언급했듯이 온도와, 산소 분압, 수증기 분압이며 각 온도에서 평형 전기 전도도를 정리한 그래프를 Fig. 4.3.1 과 Fig. 4.3.2 에 도시하였다. 두 시편의 전기 전도도 모두 상대적으로 높은 산소 분압에서는, 수증기 분압에 대한 의존성을 거의 보이지 않다가 환원 분위기에서는 확연히 전기 전도도가 수증기 분압의 증가에 따라 증가한다. 또한, Fig. 4.3.3 에서 보면 환원 분위기에서는 산소 분압에 대한 전기 전도도의 의존성이 보이지 않는다. 이는 p-type 전도성을 보이는 BaZrO<sub>3</sub> 의 정공의 전도도가 산소 분압의 감소에 따라 감소하는 반면, 산소 분압에 대한 의존성을 보이지 않는 이온의 전기 전도도들이 전체 전기 전도도에서 차지하는 비율이 높아지기 때문이라고 생각된다. 이에 대한 분석은, 예상 되는 결합 모델을 적용하여, 각 결합에 대한 식을 정립하고, 이로부터 각 부분 전기 전도도에 관한 식을 세움으로써 이루어졌다.



**Fig. 4.3.1** Total equilibrium conductivity vs  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  at various  $a_{\text{O}_2}$  conditions. BZY + 0 w/o NiO (a), BZY + 1w/o NiO (b), at 700°C.



**Fig. 4.3.2** Total equilibrium conductivity vs  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  at various  $a_{\text{O}_2}$  conditions. BZY + 0 w/o NiO (a), BZY + 1w/o NiO (b), at 800°C.

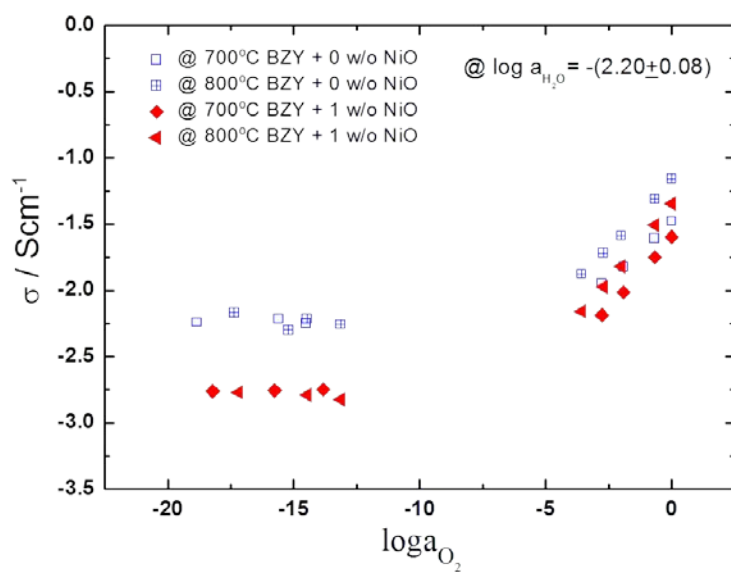
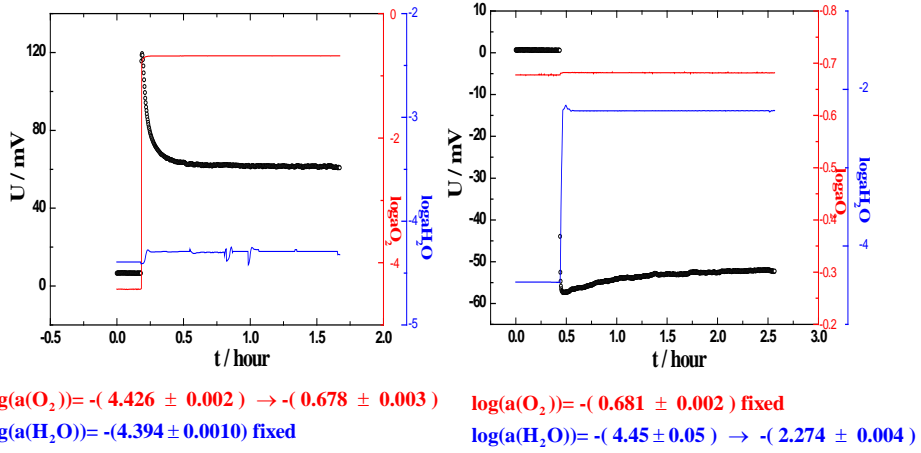


Fig. 4.3.3 Total Conductivities plot vs.  $\log a_{O_2}$  at fixed  $\log a_{H_2O}$

## 4.4 농도차 전지를 통한 열린 회로 기전력 결과

농도차 전지 방법에 의해 열린 회로 기전력의 경로 및 시간 의존성에 대한 연구는,  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ 를 3.실험 방법에서 설명한 경로를 바탕으로 이루어졌다. 실험은 수증기 분압과, 산소 분압을 순차적으로 바꾸며 시편의 열린 회로 기전력을 측정하였으며, 온도는  $700^{\circ}\text{C}$ 와  $615^{\circ}\text{C}$ 의 두 온도에서 측정되었다. 먼저  $700^{\circ}\text{C}$ 의 결과를 Fig. 4.4.1과 Fig. 4.4.2에 나타내었다. 3.실험방법에서 지정한 경로에 따라서 Fig. 4.4.1은 실험 2에 대한 것을 Fig. 4.4.2는 실험 1에 대한 것을 나타낸다. 마찬가지로  $615^{\circ}\text{C}$ 의 실험 결과를 Fig. 4.4.3과 Fig. 4.4.4에 나타내었다. 또한 수소 이온 전도체인  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ 가 아닌 단 하나의 전하 나르개만 존재한다 가정할 수 있는 이성분계 Ytria 8 m/o doped  $\text{ZrO}_2$ 를 이용하여 동일한 실험 1,2를 진행하였다. 이에 대한 실험 결과는 Fig. 4.4.5와 Fig. 4.4.6에 나타내었다. 이에 대한 분석은 각 경로에서의 열린 회로 기전력을 더하여 열린 회로 기전력이 정팔 경로에 따라 다르게 나오는지 또, 시간에 따라 변해가는지에 대해 분석을 해보려 한다. 또한 농도차 전지 실험에서 가장 중요한 Gas sealing의 결과는 Fig. 4.4.7에 나타내었다. 그림과 같이 농도차 전지의 양 전극 부분에 질소 가스를 흘려주다 Working 전극 쪽의 가스를 갑작스럽게 공기로 바꿔주었지만 Reference 전극의 산소 분압의 변화는 감지되지 않을 정도였기 때문에 실험을 진행하여도 좋을 만큼 Sealing이 잘 되었다고 판단하였다.

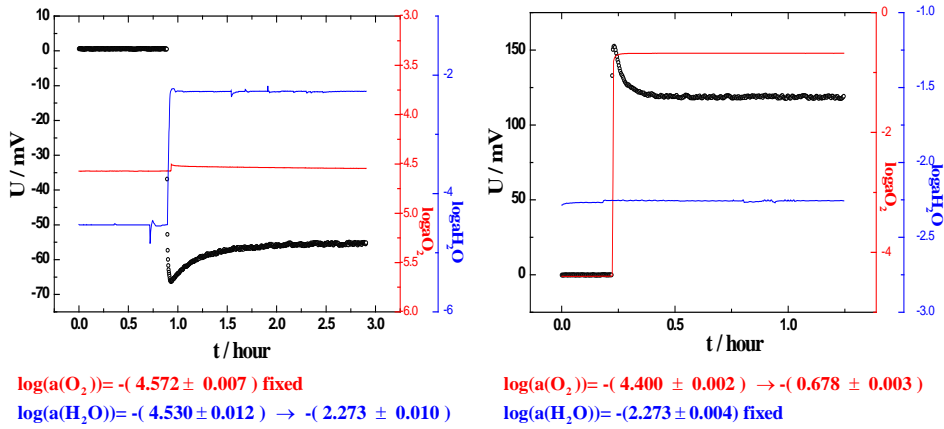
(a)



$$\begin{aligned}
 U_{11} &= 0.66 \pm 0.06 \text{ mV (off)} \\
 U_{21} &= 55.5 \pm 0.3 \text{ mV (on)} \\
 U_{22} &= 0.65 \pm 0.03 \text{ mV (off)} \\
 U_{32} &= -52.14 \pm 0.14 \text{ mV (on)}
 \end{aligned}$$

$$U_{21} + U_{32} = 2.1 \pm 0.3 \text{ mV}$$

(b)



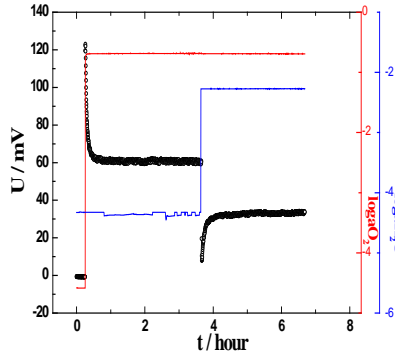
$$\begin{aligned}
 U_{11} &= 0.55 \pm 0.06 \text{ mV (off)} \\
 U_{41} &= -55.3 \pm 0.2 \text{ mV (on)} \\
 U_{44} &= -0.13 \pm 0.08 \text{ mV (off)} \\
 U_{33} &= 118.4 \pm 0.6 \text{ mV (on)}
 \end{aligned}$$

$$U_{41} + U_{34} = 62.7 \pm 0.6 \text{ mV}$$

Fig. 4.4.1 Open Cell Voltage measurement following path I(a) and Path II (b) for Experiment II at 700°C.



(a)



$$U_{11} = -0.67 \pm 0.04 \text{ mV (off)}$$

$$U_{21} = 60.7 \pm 0.7 \text{ mV (on)}$$

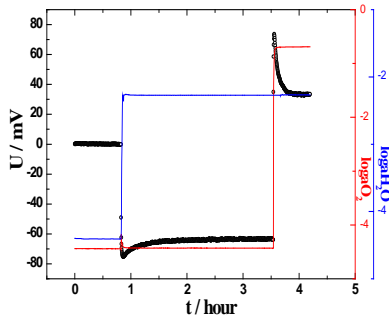
$$U_{31} = 34.0 \pm 0.3 \text{ mV (on)}$$

$$U_{31} - U_{11} = 34.7 \pm 0.3 \text{ mV}$$

$$\log(a(\text{O}_2)) = -(4.583 \pm 0.005) \rightarrow -(0.686 \pm 0.006) \rightarrow -(0.692 \pm 0.003)$$

$$\log(a(\text{H}_2\text{O})) = -(4.346 \pm 0.006) \rightarrow -(4.337 \pm 0.017) \rightarrow -(2.272 \pm 0.006)$$

(b)



$$U_{11} = 0.20 \pm 0.08 \text{ mV (off)}$$

$$U_{41} = -63.3 \pm 0.3 \text{ mV (on)}$$

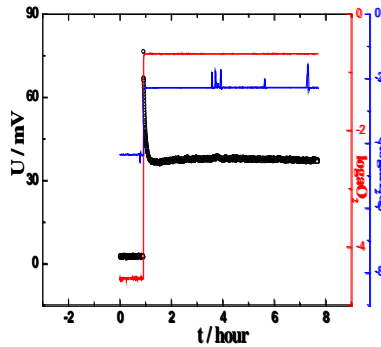
$$U_{31} = 33.58 \pm 0.15 \text{ mV (on)}$$

$$U_{31} - U_{11} = 33.38 \pm 0.17 \text{ mV}$$

$$\log(a(\text{O}_2)) = -(4.440 \pm 0.004) \rightarrow -(4.431 \pm 0.008) \rightarrow -(0.690 \pm 0.002)$$

$$\log(a(\text{H}_2\text{O})) = -(4.405 \pm 0.002) \rightarrow -(2.272 \pm 0.008) \rightarrow -(2.267 \pm 0.008)$$

(c)



$$U_{11} = 0.69 \pm 0.09 \text{ mV (off)}$$

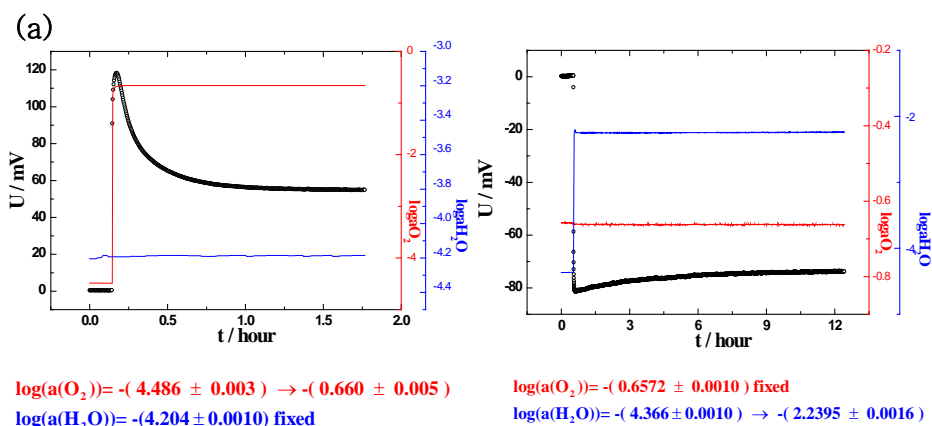
$$U_{31} = 35.34 \pm 0.2 \text{ mV (on)}$$

$$U_{31} - U_{11} = 34.7 \pm 0.2 \text{ mV}$$

$$\log(a(\text{O}_2)) = -(4.557 \pm 0.004) \rightarrow -(0.679 \pm 0.003)$$

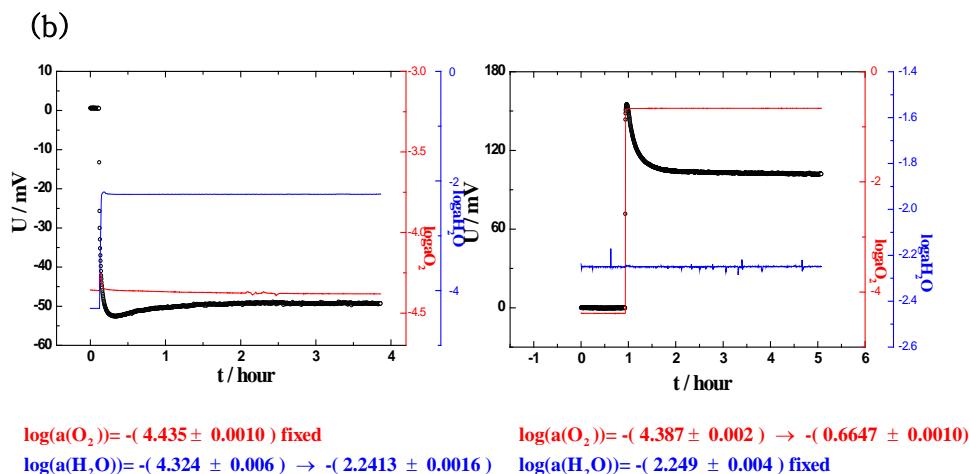
$$\log(a(\text{H}_2\text{O})) = -(4.344 \pm 0.002) \rightarrow -(2.270 \pm 0.006)$$

Fig. 4.4.2 Open Cell Voltage measurement following path I  
(a), Path II (b), Path III (c) for Experiment I at 700°C



$U_{11} = 0.51 \pm 0.02 \text{ mV (off)}$   
 $U_{21} = 54.83 \pm 0.07 \text{ mV (on)}$   
 $U_{22} = 0.24 \pm 0.02 \text{ mV (off)}$   
 $U_{32} = -73.76 \pm 0.06 \text{ mV (on)}$

$U_{21} + U_{32} = -19.68 \pm 0.17 \text{ mV}$



$U_{11} = 0.61 \pm 0.04 \text{ mV (off)}$   
 $U_{41} = -49.30 \pm 0.07 \text{ mV (on)}$   
 $U_{44} = -0.11 \pm 0.09 \text{ mV (off)}$   
 $U_{34} = 101.9 \pm 0.3 \text{ mV (on)}$

$U_{41} + U_{34} = 52.1 \pm 0.5 \text{ mV}$

Fig. 4.4.3 Open Cell Voltage measurement following path I(a) and Path II (b) for Experiment II at 615°C.

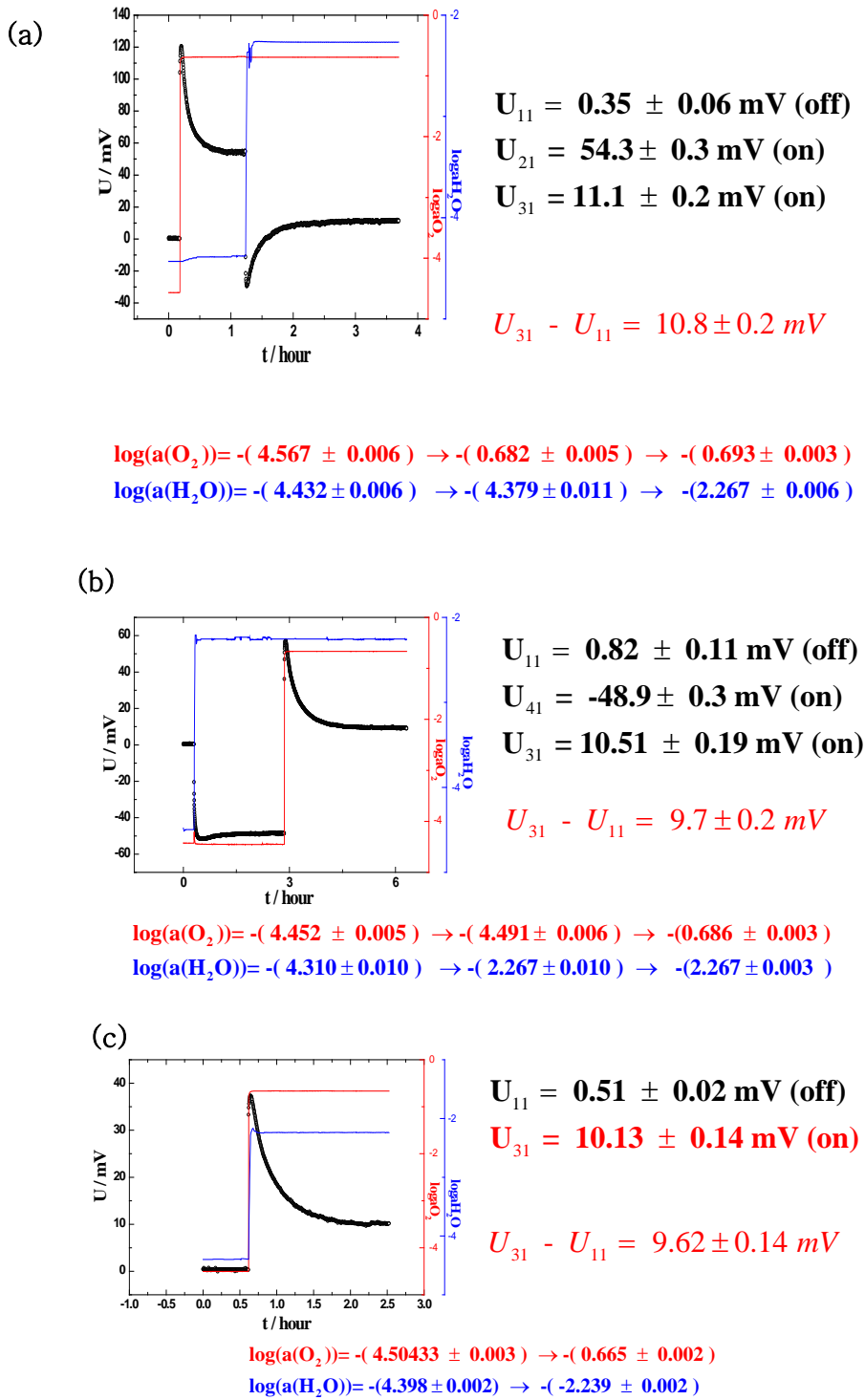
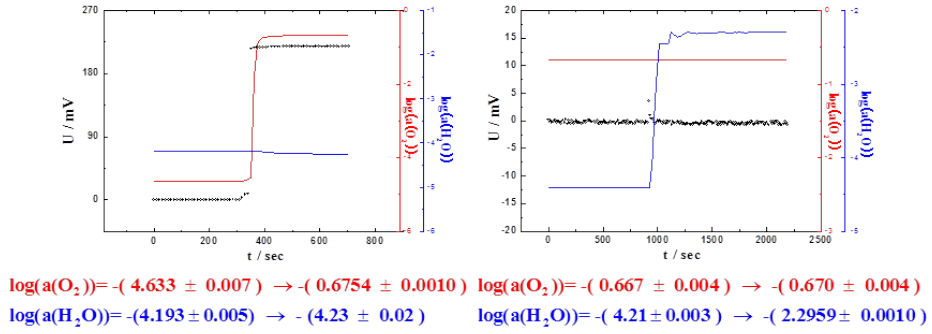


Fig. 4.4.4 Open Cell Voltage measurement following path I (a) , Path II (b), Path III (c) for Experiment II at 615°C.

(a)



$$U_{11} = -0.3 \pm 0.2 \text{ mV (off)}$$

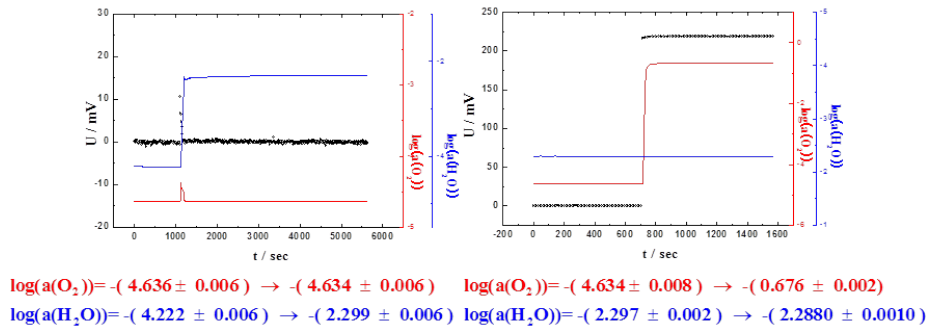
$$U_{21} = 218.4 \pm 0.3 \text{ mV (on)}$$

$$U_{22} = -0.2 \pm 0.2 \text{ mV (off)}$$

$$U_{32} = -0.5 \pm 0.2 \text{ mV (on)}$$

$$U_{21} + U_{32} = 218.4 \pm 0.5 \text{ mV}$$

(b)



$$U_{11} = -0.2 \pm 0.3 \text{ mV (off)}$$

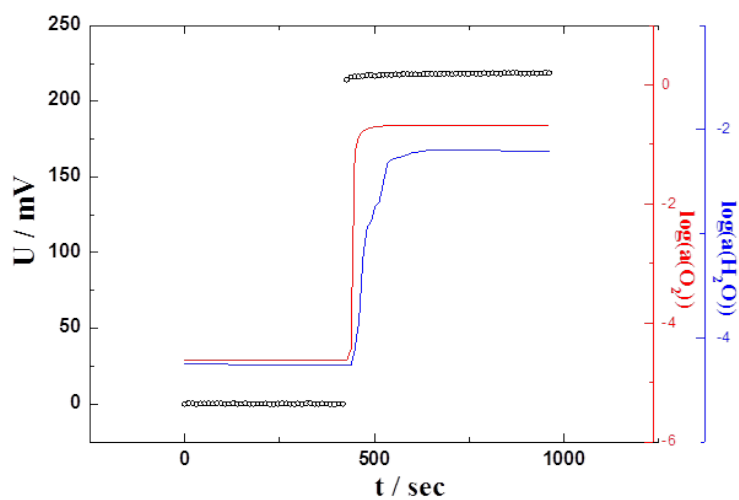
$$U_{41} = -0.1 \pm 0.2 \text{ mV (on)}$$

$$U_{44} = 0.0 \pm 0.2 \text{ mV (off)}$$

$$U_{34} = 218.4 \pm 0.2 \text{ mV (on)}$$

$$U_{41} + U_{34} = 218.5 \pm 0.5 \text{ mV}$$

Fig. 4.4.5 Open Cell Voltage measurement following path I (a) ,  
Path II (b) for Experiment II at 700°C.



$$\log(a(\text{O}_2)) = -(4.630 \pm 0.010) \rightarrow -(0.680 \pm 0.007)$$

$$\log(a(\text{H}_2\text{O})) = -(4.255 \pm 0.007) \rightarrow -(2.26 \pm 0.15)$$

$$U_{11} = 0.2 \pm 0.2 \text{ mV (off)}$$

$$U_{31} = 218.1 \pm 0.5 \text{ mV (on)}$$

$$U_{31} - U_{11} = 217.9 \pm 0.5 \text{ mV}$$

Fig. 4.4.6 Open Cell Voltage measurement following path III for Experiment I at 700°C.

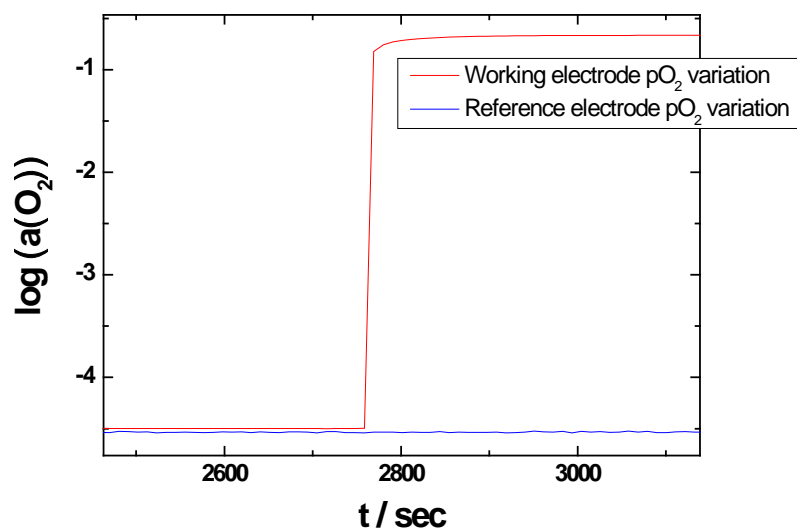
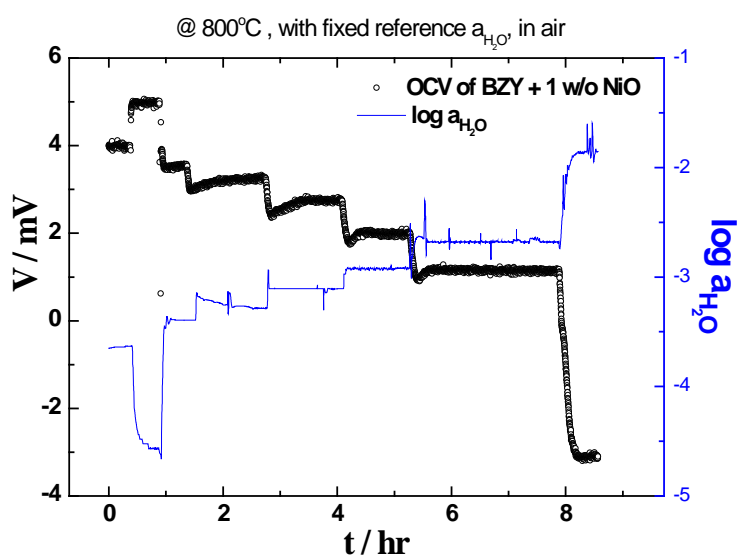


Fig. 4.4.7 seal test

#### 4.5 농도차 전지를 이용한 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 의 수소 이온 나뭇수 계산

앞서 평형 전기 전도도를 구하고 이를 이용하여 각 평형 상수 및 이동도들을 구하고자 함에 있어, 하나의 독립적인 실험을 추가하여 수소 이온 나뭇수를 구하고 이를 비교하여 신뢰성을 확보하고자 하였다. NiO 를 첨가한  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 의 농도차 전지를 이용하여 수소 이온 나뭇수를 구하였다. 이 때, 온도는  $800^{\circ}\text{C}$  에서 진행하였으며, 고정된 산소 분압하에서 Reference 전극의 수증기 분압은  $0^{\circ}\text{C}$  물에서 포화된 기체 ( $\log a_{\text{H}_2\text{O}} = -2.2$ )로 고정하였고, Working 전극의 수증기 분압은 항온조를 이용하여 약  $-5 < \log a_{\text{H}_2\text{O}} = -1$  의 범위에서 조절하였다. 공기의 산소 분압에서 측정된 결과를 Fig. 4.5.1 에 나타내었다. 추가로 2 개의 다른 산소 분압에서 측정을 진행하였고, 이에 대한 데이터는 Appendix 에 첨부하였다. 각 수증기 분압에 대한 열린 회로 기전력은 2.문헌연구에서 설명한 과정 [20] 을 이용하여 수소 이온 나뭇수를 계산해보려 한다.

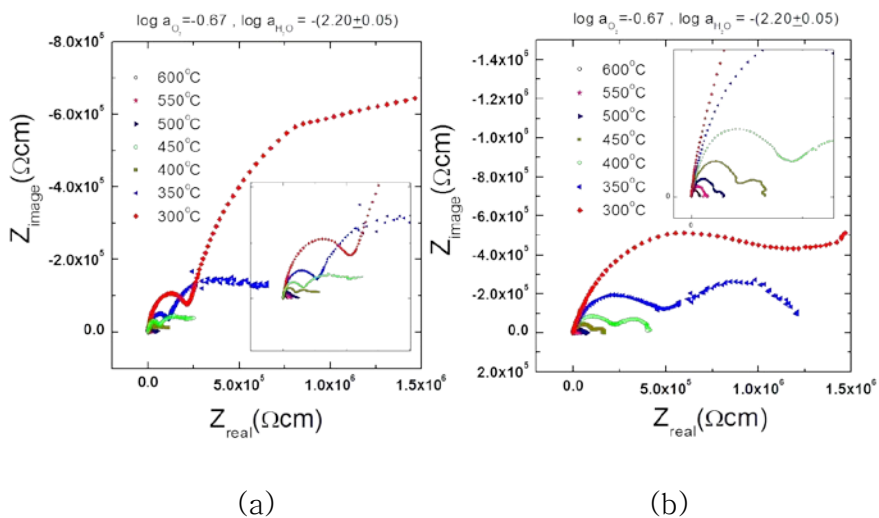


**Fig. 4.5.1** Open cell voltage of BZY + 1 w/o NiO with various humid atm. at 800°C.  $a_{\text{O}_2}$ ,  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  of reference part are 0.21 and 0.006 respectively.



## 4.6 교류 임피던스 측정의 결과

소결 조제가 물성에  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 의 물성에 미치는 영향에 대해 분석하기 전에, 먼저 측정하는 물성이 입자에 의한 것인지, 입계에 의한 것인지 분석할 필요가 있다. 특히 소결 조제를 사용하여 소결한 시편과, 사용하지 않은 시편의 입자 크기가 5배 차이가 나기 때문에, 소결 조제의 영향을 분석하기 위해서는 이에 대한 확인이 꼭 필요하다. 이를 위해서 교류 2단자 임피던스 방법을 사용하였고, 분석은 Brick layer model [35] 을 이용하였다. 열역학적 조건은 0°C에서 포화시킨 공기로 맞추었고, 온도는 600°C에서 300°C로 50°C 간격으로 측정하였다. 측정 결과는 Fig 4.6.1에 나타내었다. 예상했던 시스템의 저항은 입자, 입계, 전극 저항으로 총 3개로 예상되기 때문에, 각 서클들은 3-semi circle fitting으로 분석하였으며, fitting은 Zview 프로그램을 이용하였다.



**Fig. 4.6.1** AC impedance results of  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 0$  w/o NiO (a),  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 1$  w/o NiO (b) in a Nyquist plot in the range of temperature  $600^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}$ .

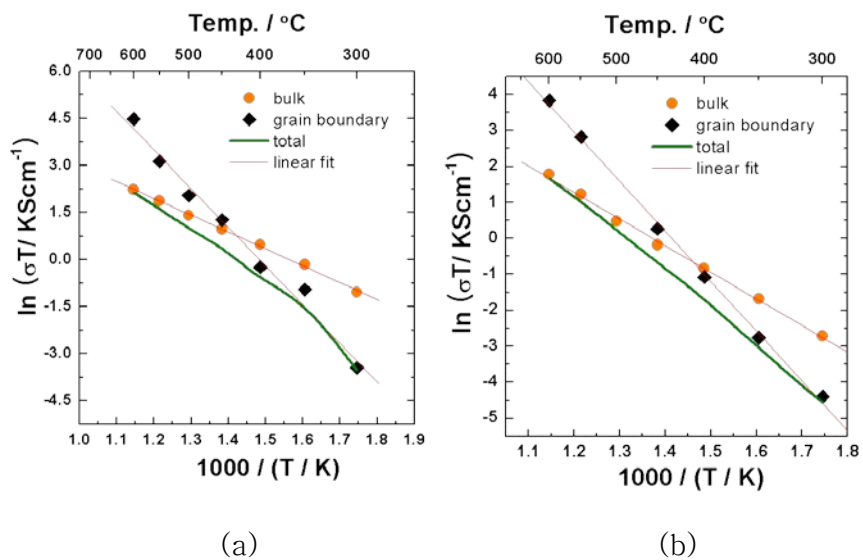
## 5. 분석 및 토의

### 5.1 교류 임피던스 방법에 의한 입계와 입자의 전기 전도도 분리

이 실험의 목적은, 일반적으로  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 의 입계의 저항이 큰 것으로 알려져 있기 때문에 입계와 입자의 전기 전도도 분리를 통해서, 측정된 온도 영역에서의 물성이, 온전히 입자 자체의 물성이라는 것을 확실히 하기 위함이다.

각 온도에 대해서 교류 2단자 임피던스법을 시행한 결과 (Fig. 4.6.1)는 Zview 프로그램을 이용하여 3 Semi-circle fitting을 하였다. 이에 의해 구한 입자와 입계의 전기 전도도를 Fig 5.1.1에 온도에 대해 도시하였다. 또한 이 전기 전도도들을 최소자승법을 이용하여 각 입자와 입계의 활성화 에너지 (Activation energy)를 구하였다. 소결 조제 NiO를 첨가하지 않고 제조한 시편의 경우 입자와 입계의 활성화 에너지는 각각,  $0.462 \pm 0.009$  eV,  $1.06 \pm 0.05$  eV, 소결 조제 NiO를 첨가하여 제조한 시편의 경우 입자와 입계의 활성화 에너지는 각각,  $0.638 \pm 0.013$  eV,  $1.20 \pm 0.02$  eV 였다. 예상과 같이 두 시편 모두, 입계의 활성화 에너지가 입자의 활성화 에너지보다 더 커서, 온도가 올라갈수록 전기 전도도에 미치는 입자의 영향이 점점 미미해질 것임을 알 수 있었다. 또한 두 시편을 비교하여보면, 입자와 입계의 활성화 에너지 모두 소결 조제를 사용하지 않은 시편의 경우 더 작았다.

입계의 활성화 에너지가 차이 나는 것은 선행 연구 [17]의 Fig 5.1.2에서 볼 수 있듯이 Ni이 입계에 분포하고 있기 때문에 입계의 활성화 에너지를 높여주었을 것이라 예상할 수 있다. 하지만 입자의 활성화 에너지 역시 차이가 나는 것으로 보아, 선행 연구의 EDS 분석에서 검출되지 않을 만큼의 소량의 NiO가 입자 내부에 형성되고 있을 가능성도 배제할 수 없을 것이다. 소결 조제를 첨가하지 않은 시편의 입자와 입계의 활성화 에너지는 다른 연구자 [15]에 의해 측정된 15 mol% Y-doped  $\text{BaZrO}_3$ 의 입자와 입계의 활성화 에너지 (Fig 5.1.3) 와도 상당히 일치함을 알 수 있었다. 이 실험의 본래 목적인 입자와 입계의 전기 전도도 분리로부터 알아낸



**Fig. 5.1.1** The conductivities of Grain interior and boundary vs.  $1/T$ . (a)  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 0$  w/o NiO (b)  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} + 1$  w/o NiO.

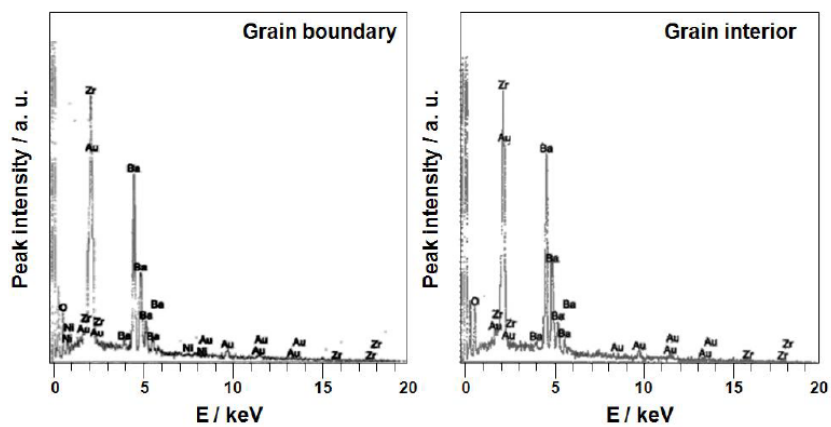


Fig. 5.1.2 EDS spectrum of  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  + 1 w/o NiO as a sintering aid. [17]

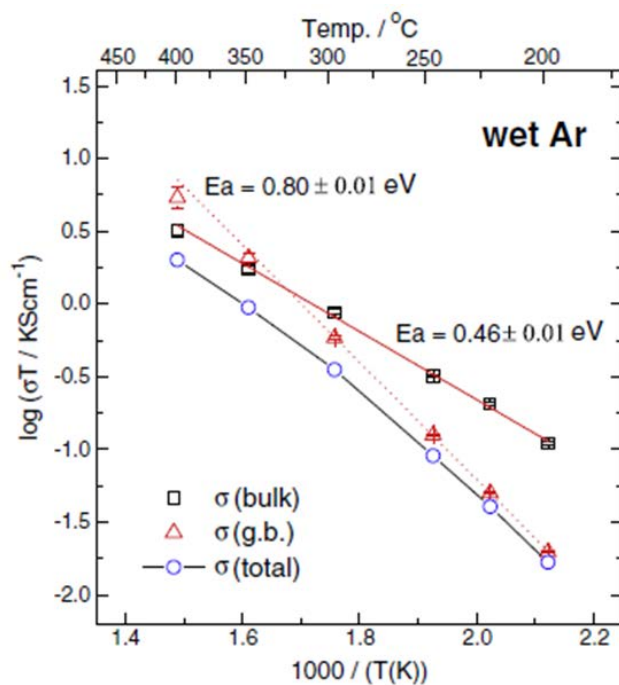


Fig. 5.1.3 Arrhenius plots of bulk, grain boundary conductivity measured by IS in wet Ar condition. [15]

결론은, 두 시편 모두 입계의 활성화 에너지가 입자의 활성화 에너지보다 크기 때문에 온도가 올라감에 따라 측정되는 값에 입계의 영향이 미미해질 것이라는 것이며, 전체 저항에 입계의 저항이 차지하는 비율을 온도의 역수로 도시하면 Fig. 5.1.4와 같은데, 측정온도 600°C 이상에서 입계의 저항이 차지하는 비율이 10% 이하로 작아지게 된다. 따라서 본 연구에서 측정한 물성은 입계의 영향을 무시하고 입자의 물성이라고 가정하였다.

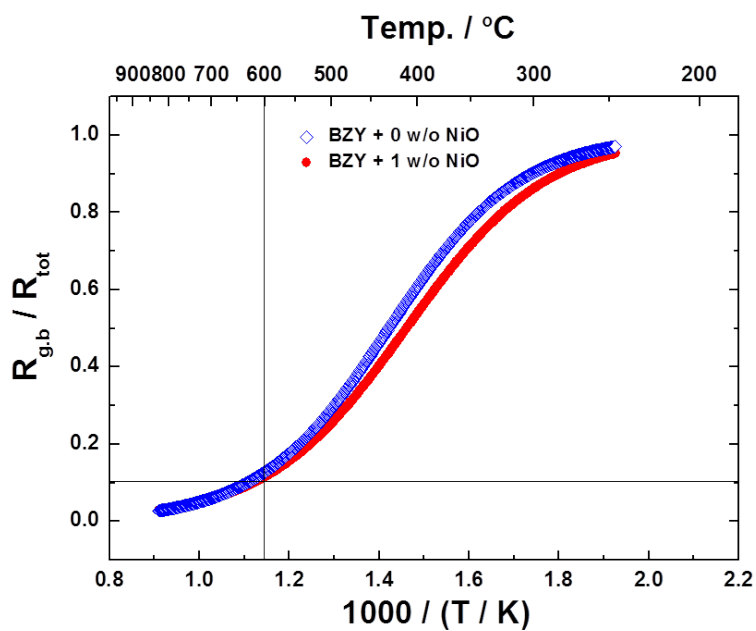


Fig. 5.1.4 The ration of grain boundary resistance to total resistance vs.  $1/T$ .

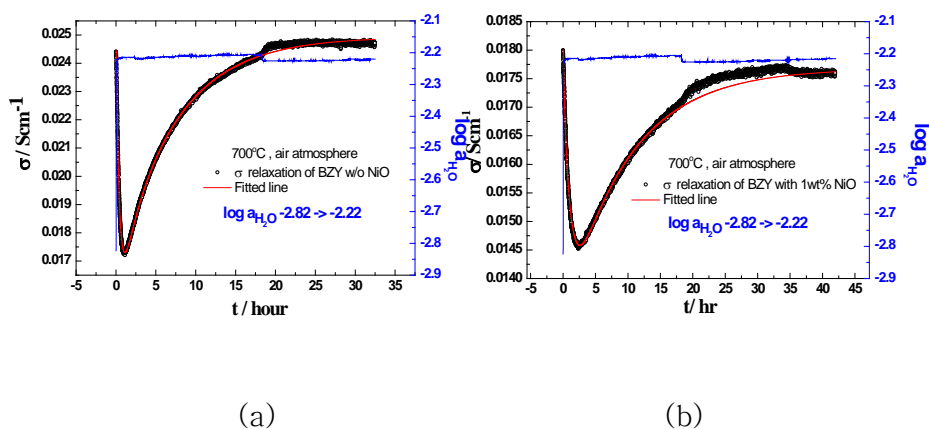


## 5.2 화학 확산 계수

### 5.2.1 산화 분위기에서의 전기 전도도 안정화 곡선

산화 분위기에서는 정공이 전도도에 미치는 영향이 크기 때문에 앞서 설명한 바와 같이 수화 반응시 수소 이온과 산소 이온이 각각 정공과 쌍을 이루어 독립적으로 확산을 하게 된다. 따라서 수화 반응이 일어나면 상대적으로 빠른 수소 이온의 확산에 의해 전기 전도도의 급격한 감소를 보이게 되며, 느린 산소 이온의 확산에 의해서 전기 전도도는 다시 느린 증가를 하게 된다. 탈수화 반응시는 정확히 반대되는 결과를 가지게 되며, 전형적인 산화 분위기에서의 전기 전도도 안정화 거동을 Fig 4.2.1에 나타낸 바 있다. Fig 4.2.1과 같은 2-fold non monotonic curve에 대해서 이 장에서는 반응 속도론적인 상수를 이끌어내고 소결 조제를 첨가한 시편과 첨가하지 않은 시편의 상수들을 비교함으로써 소결 조제가 반응 속도론적인 물성에 미치는 영향에 대해 평가해 보고자 한다.

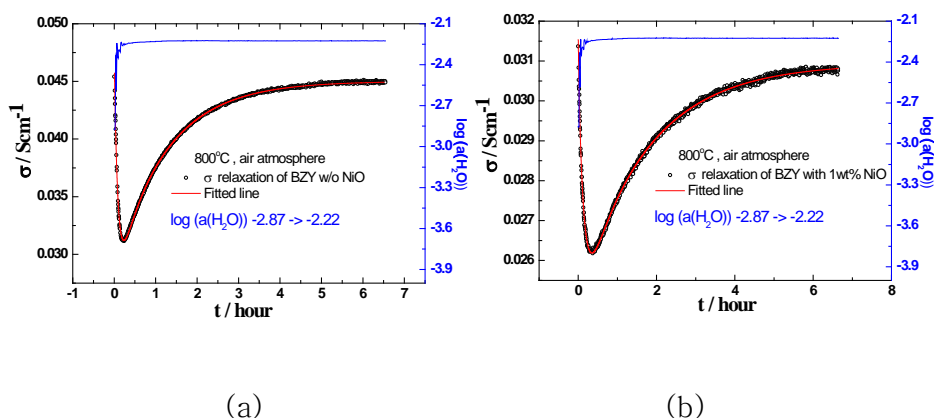
전기 전도도 안정화 거동에 관한 분석에 사용된 시편은 소결 조제를 첨가한 시편이  $(2.0 \times 2.0 \times 15) \text{ mm}^3$ , 소결 조제를 첨가하지 않은 시편이  $(1.5 \times 1.5 \times 16) \text{ mm}^3$  으로, 앞서 언급한 ‘Diffusion controlled case’ 또는 ‘Surface reaction controlled case’ 가 아닌 화학 확산 계수와 표면 반응 상수의 정보를 모두 얻을 수 있는 ‘General case’ 로 분석을 할 수 있었다. 이 때 사용된 확산 방정식은 (2.2.44)식을 이용하였으며, 시간에 대한 함수인  $f(\tau)$ 는 (2.2.39)를 이용하였다. 하지만 산소 이온의 경우는 상대적으로 안정화 시간이 오래 걸려 ‘General case’ 로 분석이 되지 않고 ‘Diffusion controlled case’ 로 분석이 되었다. 따라서 분석에서 얻을 수 있었던 상수들은 수소의 표면 반응 상수와 화학 확산 계수, 그리고 산소의 화학 확산 계수이다. 먼저 Fig 5.2.1과 Fig 5.2.2에  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ 에서 공기 중에서 측정한 수화 반응에 따른 전기 전도도의 안정화 거동을 대표적으로 나타내었고 곡선을 NLLS fitting 결과를 실선으로 나타내었다. 계산된 반응속도론적 상수들은 Table 5.2.1과 Table 5.2.2에 정리하였다. 그 이외의 전기 전도도 안정화 곡선에 대해서는 Appendix에 첨부하였고, 각 화학 확산 계수의 비교를 위해 산소 분압별로 수증기 분압에 대한



**Fig. 5.2.1** Conductivity relaxation upon hydration of BZY + 0 w/o NiO (a), BZY + 1w/o NiO (b) in air atm. at 700°C

**Table. 5.2.1** Kinetic parameters of  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  + 0 w/o NiO and 1 w/o NiO at 700°C, as evaluated from conductivity relaxations upon hydration in fixed  $p\text{O}_2$ , air.

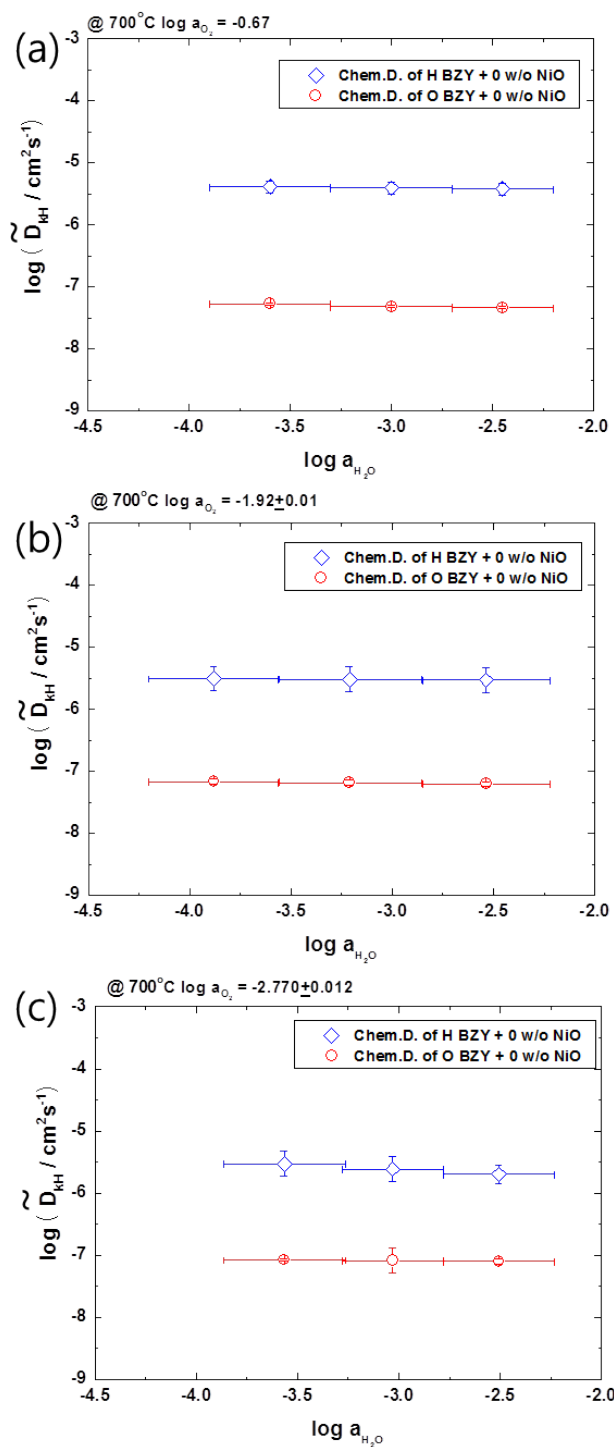
Kinetic parameters	air atm. $\Delta \log a_{\text{H}_2\text{O}}: -2.82 \rightarrow -2.22$	
	BZY + 0 w/o NiO	BZY + 0 w/o NiO
$A_i$	$(1.112 \pm 0.010) \times 10^{-2}$	$(7.960 \pm 0.007) \times 10^{-3}$
$A_v$	$(1.117 \pm 0.010) \times 10^{-2}$	$(6.820 \pm 0.007) \times 10^{-3}$
$D_{\text{IH}} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$(3.8 \pm 0.9) \times 10^{-6}$	$(1.9 \pm 0.2) \times 10^{-6}$
$D_{\text{vH}} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$(4.62 \pm 0.08) \times 10^{-8}$	$(2.09 \pm 0.02) \times 10^{-8}$



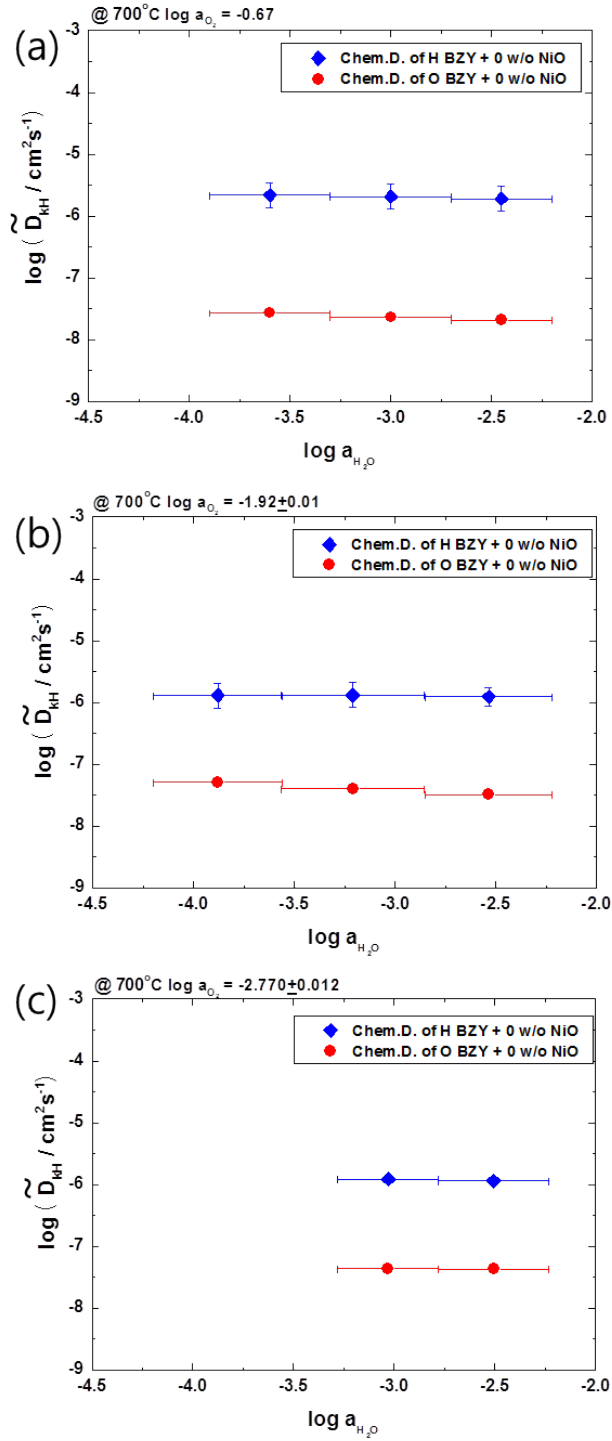
**Fig. 5.2.2** Conductivity relaxation upon hydration of BZY + 0 w/o NiO (a), BZY + 1w/o NiO (b) in air atm. at 800°C.

**Table 5.2.2** Kinetic parameters of  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  + 0 w/o NiO and 1 w/o NiO at 700°C, as evaluated from conductivity relaxations upon hydration in fixed  $p\text{O}_2$  (air).

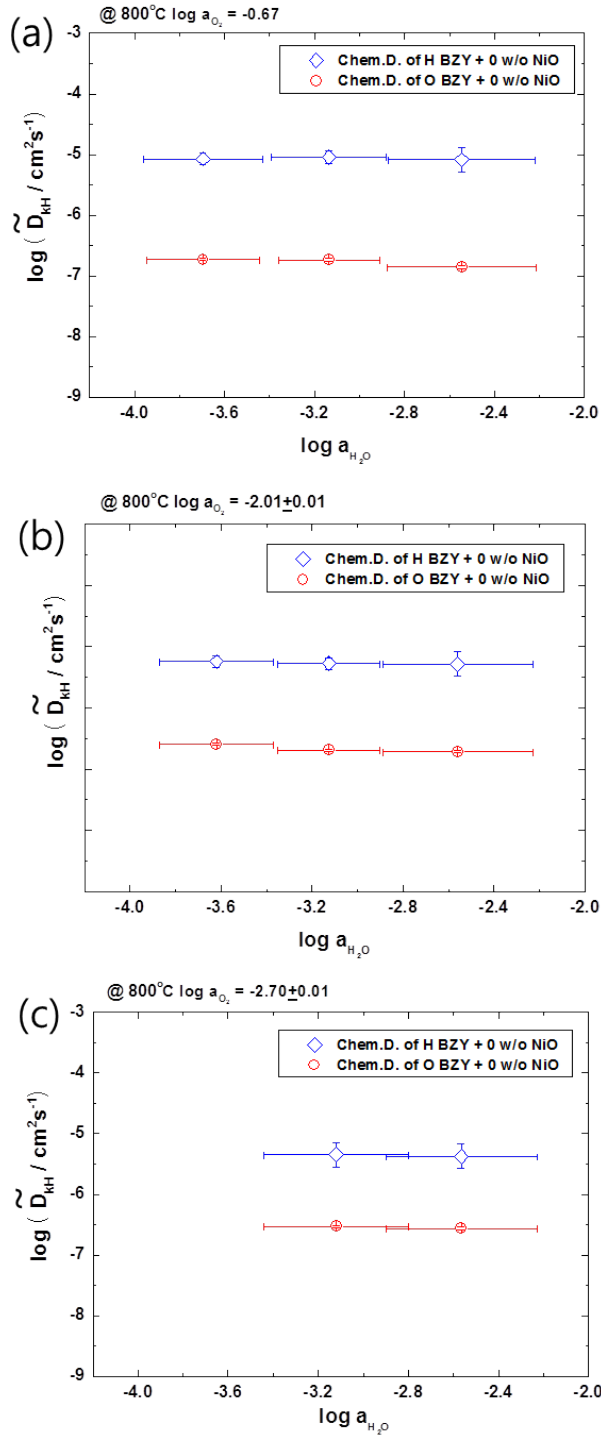
Kinetic parameters	air atm. $\Delta\log a\text{H}_2\text{O}$ : $-2.87 \rightarrow -2.22$	
	BZY + 0 w/o NiO	BZY + 1 w/o NiO
$A_i$	$(2.570 \pm 0.006) \times 10^{-2}$	$(1.229 \pm 0.003) \times 10^{-2}$
$A_v$	$(2.530 \pm 0.005) \times 10^{-2}$	$(1.184 \pm 0.003) \times 10^{-2}$
$D_{iH} / \text{cm}^2\text{s}^{-1}$	$(7.8 \pm 1.1) \times 10^{-6}$	$(3.1 \pm 0.7) \times 10^{-6}$
$D_{vH} / \text{cm}^2\text{s}^{-1}$	$(2.32 \pm 0.06) \times 10^{-7}$	$(3.69 \pm 0.014) \times 10^{-7}$



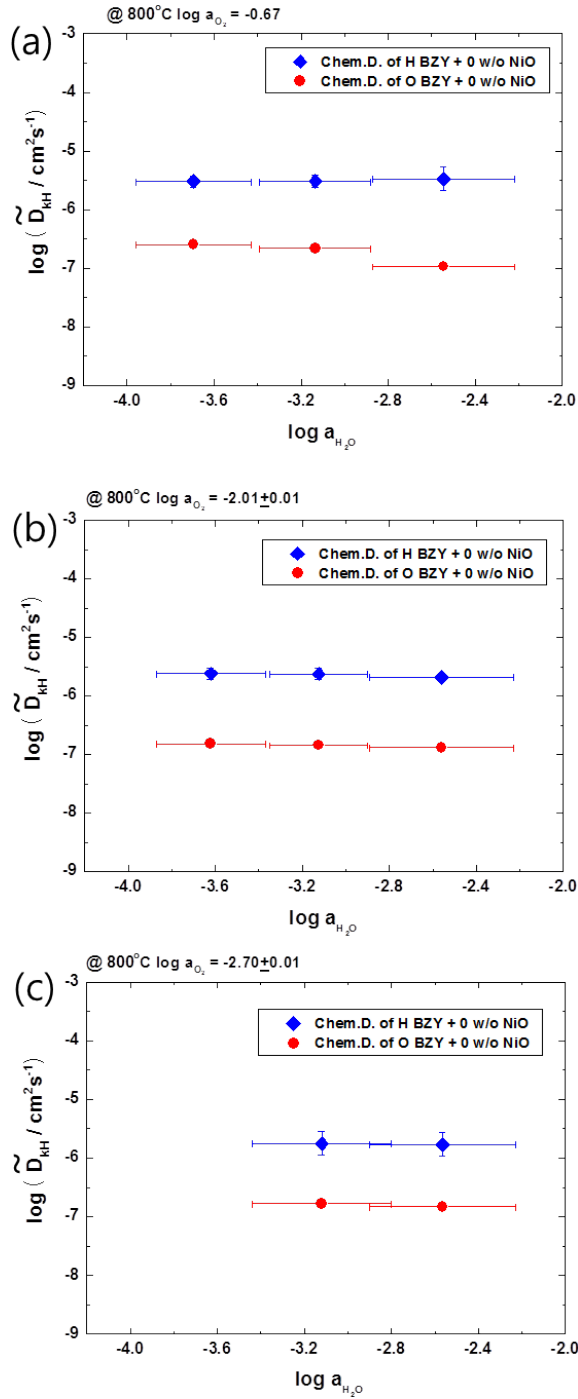
**Fig. 5.2.3** Chemical Diffusivities of BZY + 0 w/o NiO vs  $p_{H_2O}$  at air (a), at  $\log a_{O_2} = -1.92 \pm 0.01$  (b),  $\log a_{O_2} = -2.778 \pm 0.012$  (c) at 700°C.



**Fig. 5.2.4** Chemical Diffusivities of BZY + 1 w/o NiO vs  $p_{H_2O}$  at air (a), at  $\log a_{O_2} = -1.92 \pm 0.01$  (b),  $\log a_{O_2} = -2.778 \pm 0.012$  (c) at 700°C.



**Fig. 5.2.5** Chemical Diffusivities of BZY + 0 w/o NiO vs  $p_{H_2O}$  at air (a), at  $\log a_{O_2} = -2.007 \pm 0.010$  (b),  $\log a_{O_2} = -2.700 \pm 0.010$  (c) at 800°C.



**Fig. 5.2.6** Chemical Diffusivities of BZY + 1 w/o NiO vs  $p_{H_2O}$  at air (a), at  $\log a_{O_2} = -2.007 \pm 0.010$  (b),  $\log a_{O_2} = -2.700 \pm 0.010$  (c) at 800°C.

화학 확산 계수를 Fig. 5.2.3– Fig. 5.2.6에 도시하였다.

Open symbol이 소결 조제를 첨가하지 않은 시편이고, Closed symbol이 소결 조제를 첨가한 시편을 나타낸다. 소결 조제의 영향에 대해 분석하기 전에, 먼저 두 시편에서 공통적으로 드러나는 점은 여러 수소 이온 전도체 [5,6]와 마찬가지로 측정한 모든 영역에서 수소의 화학 확산 계수는 산소의 화학 확산 계수보다 약 10배 이상 높게 보고된다는 것이다. 두 화학 확산 계수가 성공적으로 분리되므로, 이 구간에서는 명백히 수소와 산소의 Decoupled Chemical diffusion 임을 알 수 있다. 또한 그 크기가 드러나기에는 예러바에 묻히지만, 모든 구간에서 수증기 분압이 증가할수록 두 화학 확산 계수는 감소하는 경향을 보였다. 화학 확산 계수는 앞서 유도했던 바와 같이, (Thermodynamic factor), 전기 전도도 나름수 (Transference number) 및 자기 확산 계수 (Self diffusivity)의 함수이다.

$$\tilde{D}_{iH} \equiv \frac{\sigma_{H^+}(1-t_{H^+})}{2F^2} \left| \frac{\partial \mu_{H_2O}}{\partial c_i} \right|_{\nabla \mu_O=0} \quad (5.2.1)$$

$$\tilde{D}_{vH} \equiv \frac{\sigma_{O^{2-}}t_{H^+}}{4F^2} \left| \frac{\partial \mu_{H_2O}}{\partial c_v} \right|_{\nabla \mu_O=0} \quad (5.2.2)$$

따라서 식 (5.2.1)과 (5.2.2)의 오른쪽 항에 들어가는 값들을 계산하여 보고, 이러한 경향이 어디서 기인하는지 분석하여 볼 필요가 있다. 아울러 소결 조제의 영향에 따라 화학 확산 계수가 차이가 나는 이유에 대해 분석해보려 한다.



## 5.2.2 환원 분위기에서의 전기 전도도 안정화 곡선

본 장에서는 앞서 2.문헌연구에서 예상했고 실험 결과에서도 발견한 현상인, 산소 분압에 따라 변하는 전기 전도도의 안정화 곡선에 대해서 다루려고 한다. 페로브스카이트계 수소 이온 전도체인  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 는 산화 분위기에서는 정공의 농도가 높아 수소 이온과 산소 이온이 각각 정공과 쌍을 이루어 화학 확산을 하게 되고, 이에 따라 수화 반응시에 전기 전도도의 안정화 곡선은 빠른 감소 후 느린 증가를 하게 되는 2-fold non-monotonic의 형태를 나타냈다. 하지만 산화 분위기에서 환원 분위기로 가게 될수록 이러한 2-fold non-monotonic의 곡선에서 monotonic 곡선으로 점점 더 가까워 지는 것을 관찰할 수 있었고, 더 강한 환원 분위기를 시편 주변에 만들어 준다면 완전한 monotonic 모양으로 전기 전도도가 안정화 할 것이라 예상할 수 있다. 따라서  $\text{CO}-\text{CO}_2$  가스를 이용하여 수화/탈수화 반응을 유도하며 전기 전도도 안정화 거동을 관찰하였다. 산소 분압의 감소에 따라 변화하는 거동은  $700^\circ\text{C}$ 와  $800^\circ\text{C}$ 에 대하여 Fig. 4.2.3과 Fig. 4.2.4에서 이미 관찰할 수 있다. 두 시편 모두 산소 분압이 감소함에 따라 전기 전도도 안정화 곡선은 점점 monotonic 곡선으로 변해가다가  $\text{CO}-\text{CO}_2$ 가스를 이용하여 만들어 준 강한 환원 분위기에서 결국 monotonic곡선이 된다. 이해를 돕기 위해 각 곡선을 정규화(Normalizing)하여 Fig 5.2.7과 Fig 5.2.8에 나타내었다. 화살표 방향에 따라 산소 분압이 감소함을 의미한다. 이를 전하 중성 조건에 초점을 두고 설명 한다면 강한 환원 분위기에서는

$$2[V_{\text{o}}^{\bullet\bullet}] + [H_i^{\bullet}] = [Y_z'] \quad (5.2.3)$$

이러한 정공의 농도를 무시한 전하 중성 조건을 만족해야 할 것이고 이를 시간에 대한 변화량으로 나타내면

$$-\frac{2\partial[V_{\text{o}}^{\bullet\bullet}]}{\partial t} - \frac{\partial[H_i^{\bullet}]}{\partial t} = 2\nabla J_{V_{\text{o}}^{\bullet\bullet}} + \nabla J_{H_i^{\bullet}} = 0 \quad (5.2.4)$$

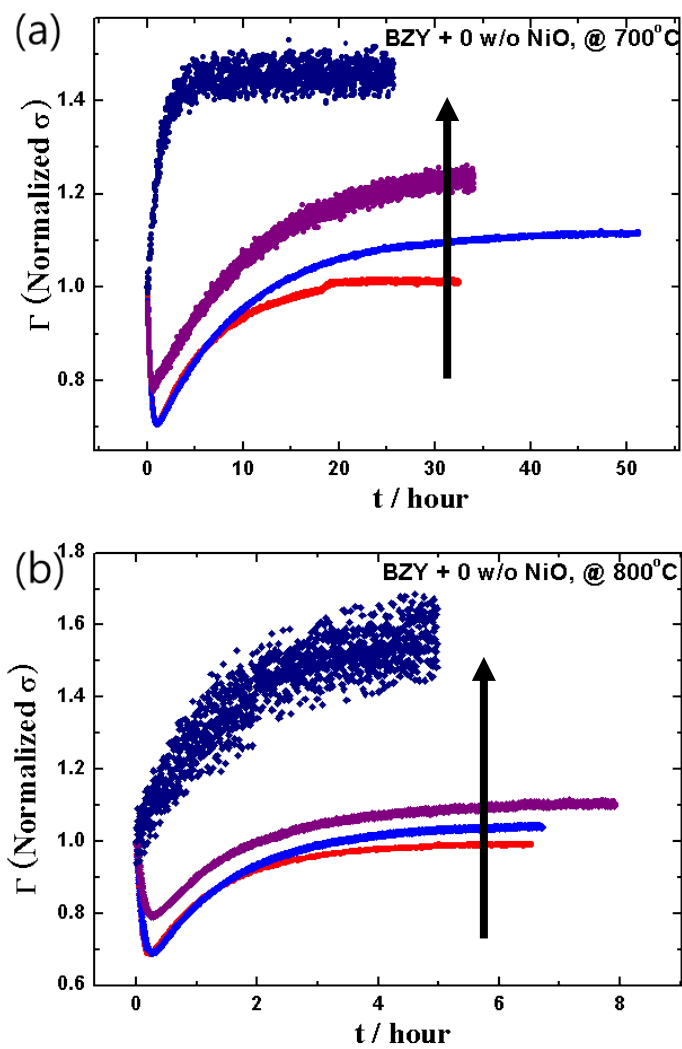


Fig. 5.2.7 Normalized conductivity curves of BZY + 0 w/o NiO at  $700^{\circ}\text{C}$  (a),  $800^{\circ}\text{C}$  (b).

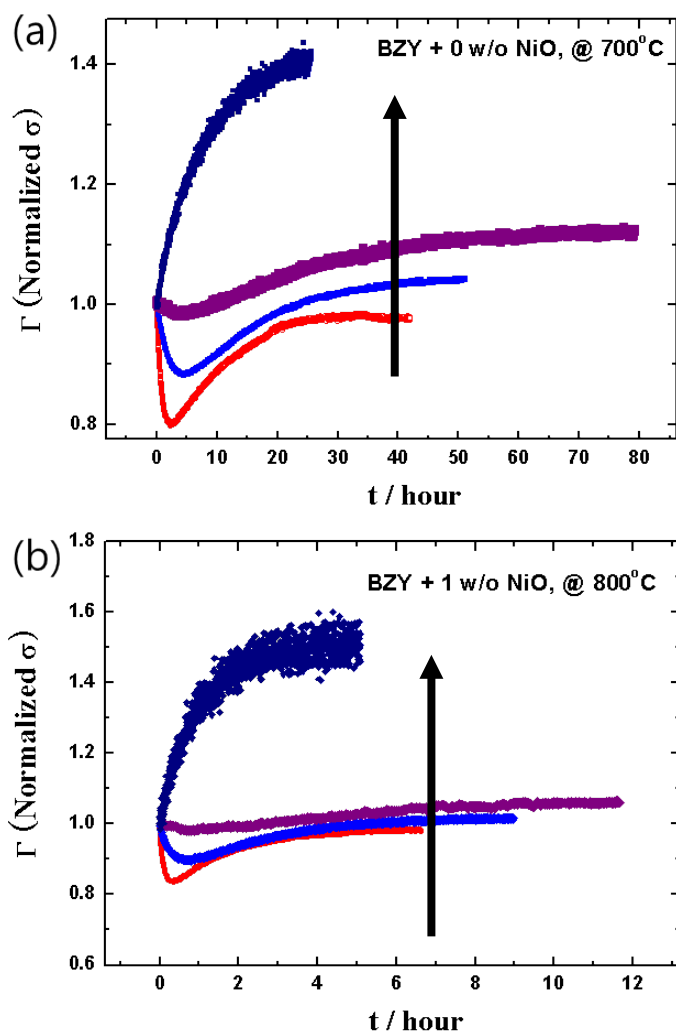


Fig. 5.2.8 Normalized conductivity curves of BZY + 0 w/o NiO at  $700^{\circ}\text{C}$  (a),  $800^{\circ}\text{C}$  (b).

위와 같다. 즉 수소 이온의 흐름은 산소 이온의 흐름보다 두 배 크기 때문에, 수소 이온 두 개가 시편 내부로 인가 될 때 산소 이온 하나가 인가 된다는 의미이고 이는 역시 수증기 분자 하나가 동시에 들어가는 것과 같이 생각할 수 있다. 즉 강한 환원 분위기에서는 수증기 분자의 Decoupled chemical diffusion보다는 H<sub>2</sub>O 분자의 화학 확산으로 생각할 수 있다는 것이다. 이 때의 전기 전도도 안정화 곡선으로부터 화학 확산 계수를 구하면 H<sub>2</sub>O 분자의 화학 확산 계수  $\tilde{D}_{H_2O}$ 가 될 것으로 예상된다. 강한 환원 분위기에서의 전기 전도도 안정화 곡선을 NLLS fitting하여 그 결과를 Fig. 5.2.9와 5.2.10에 나타내었다. Fitting 으로 계산한 수증기 분자의 화학 확산 계수는 소결 조제를 첨가한 시편과 첨가하지 않은 시편 각각 700°C에서,

$$\tilde{D}_{H_2O} = (3.2 \pm 0.2) \times 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{s} \quad \text{for BZY} + 0 \text{ w/o NiO}$$

$$\tilde{D}_{H_2O} = (2.16 \pm 0.08) \times 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{s} \quad \text{for BZY} + 1 \text{ w/o NiO}$$

800°C에서

$$\tilde{D}_{H_2O} = (1.1 \pm 0.9) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{s} \quad \text{for BZY} + 0 \text{ w/o NiO}$$

$$\tilde{D}_{H_2O} = (9.4 \pm 0.5) \times 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{s} \quad \text{for BZY} + 1 \text{ w/o NiO}$$

로 앞서 산화 분위기에서 얻었던 화학 확산 계수들과 비교를 해보면, 수소 이온의 화학 확산 계수보다는 작고 산소 이온의 화학 확산 계수보다는 큰 값을 가지는 것으로 판단된다. 따라서 이 결과를 종합해 보면 정공과 쌍을 이루어 화학 확산 하는 수소의 화학 확산 계수, 정공과 쌍을 이루어 화학 확산 하는 산소의 화학 확산 계수, 수증기 분자의 화학 확산 계수, 총 3개의 화학 확산 계수가 모두 다른 값을 가지는 것으로 판단된다.

$$\tilde{D}_{iH} \neq \tilde{D}_{vH} \neq \tilde{D}_{H_2O}$$

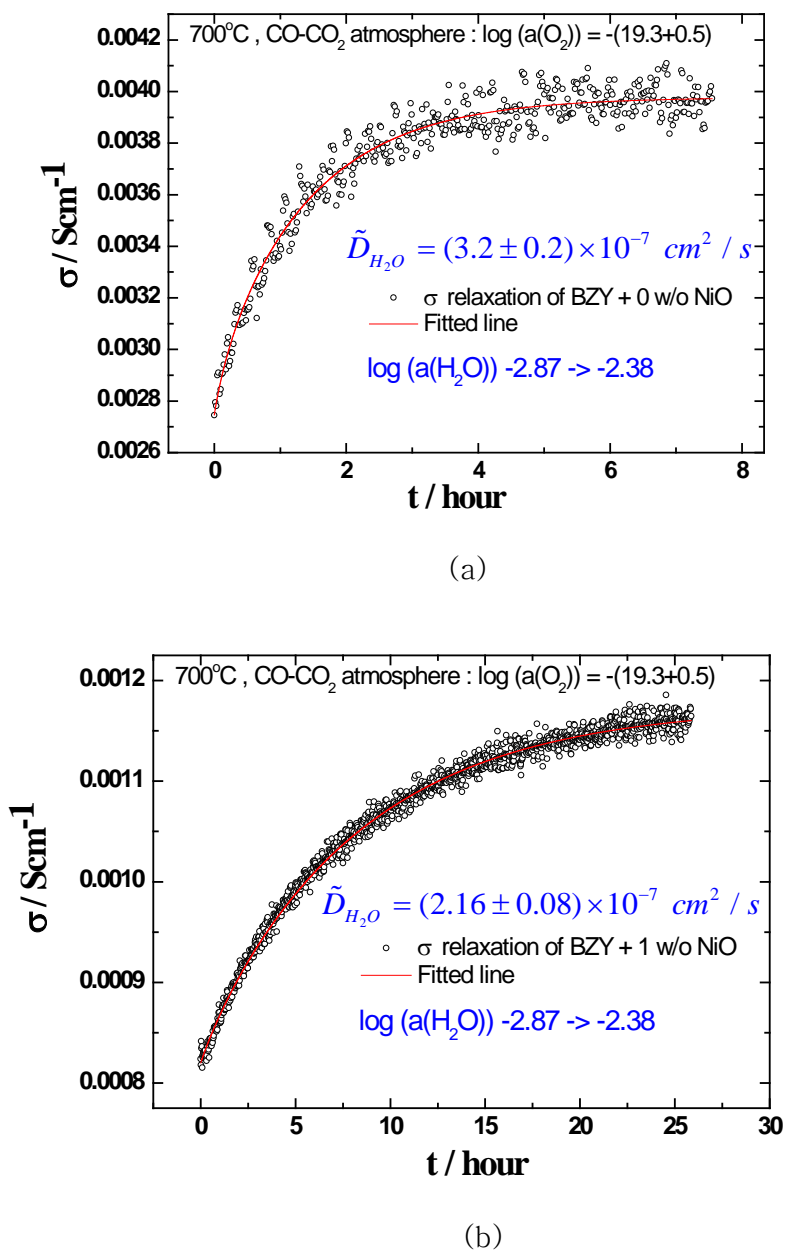


Fig. 5.2.9 Monotonic relaxation of electrical conductivity in reducing atmosphere and calculated chemical diffusivity of H<sub>2</sub>O  
 (a) BZY + 0 w/o NiO (b) BZY + 1 w/o NiO at 700°C.

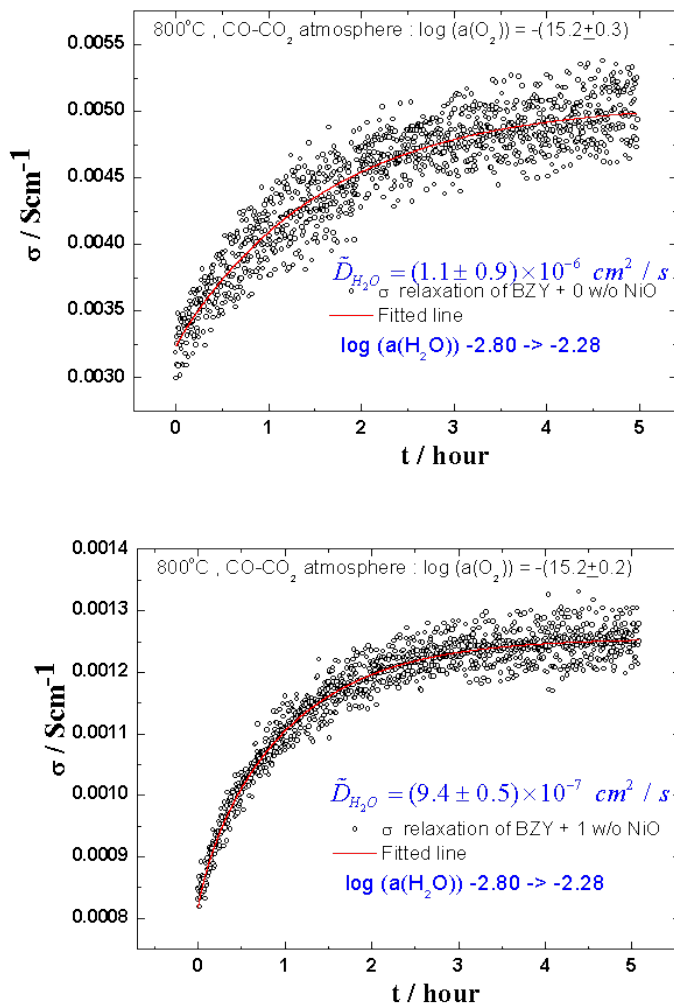


Fig. 5.2.10 Monotonic relaxation of electrical conductivity in reducing atmosphere and calculated chemical diffusivity of H<sub>2</sub>O  
(a) BZY + 0 w/o NiO (b) BZY + 1 w/o NiO at 800°C.

산소 분압이 감소함에 따라 정공의 전기 전도도가 감소하게 되고, 그에 따라 2-fold의 안정화 곡선에서 single-fold의 안정화 곡선으로 변해가는 현상이 나타났다. CO-CO<sub>2</sub> 가스를 이용하여 만들어진 환원 분위기에서는 2-fold-non-monotonic의 전기 전도도 안정화 거동은 완전히 사라지고 하나의 안정화 시간을 가지는 monotonic 안정화 거동만을 하는 것을 관찰하였고, 이에 대한 분석은 역시 정공을 무시하고 만든 확산 방정식을 세움으로써 해석할 수 있었다. 이 때의 수화 반응 메커니즘은 수소와 산소의 독립적인 화학 확산이 아닌, 수소와 산소가 함께 하나의 안정화 시간을 가지고 이동하는 수증기 분자의 화학 확산으로 해석하였다. 산소 분압에 따라 변화하는 수소와 산소의 화학 확산 계수를 Fig. 5.2.11에 나타내었다. 수소와 산소의 화학 확산 계수는 정공의 나뭇수가 감소함에 따라 점점 하나의 값을 향해 수렴해 갈 것으로 예상된다. 전기 전도도의 분석을 통해 정공의 나뭇수를 분석한다면 확실한 답을 얻을 수 있을 것으로 예상된다.

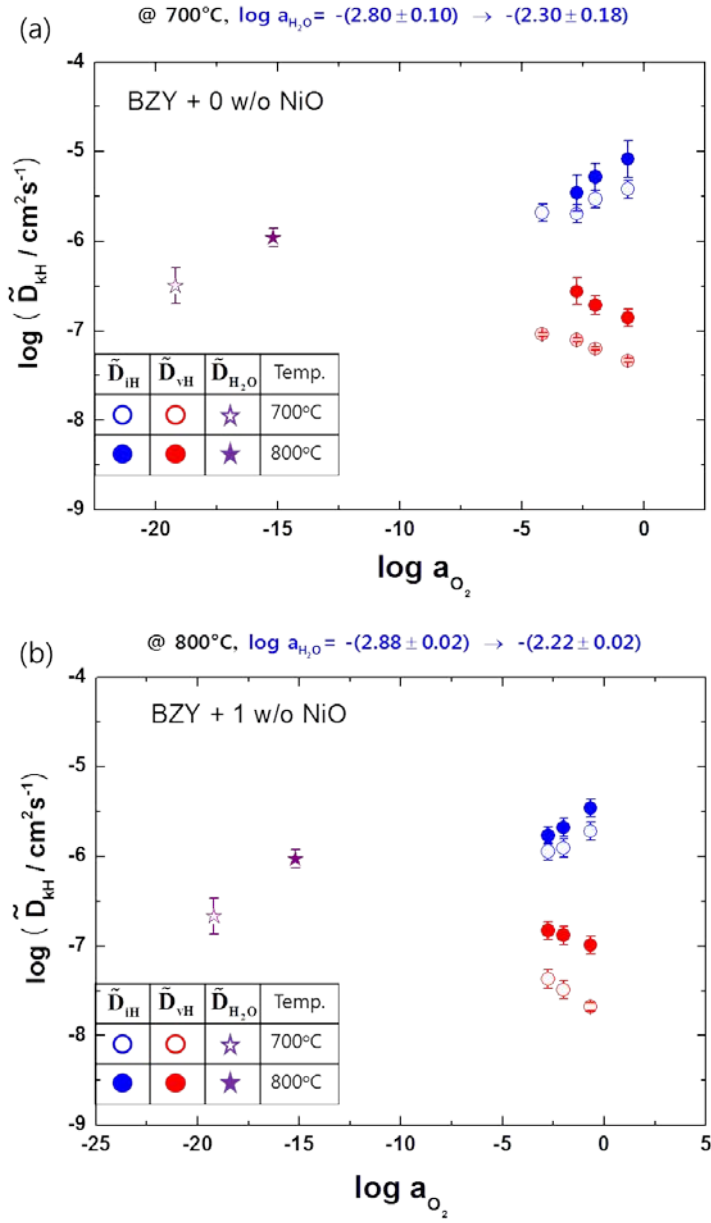


Fig 5.2.11 Chemical diffusivities vs.  $p_{\text{O}_2}$ , BZY + 0 w/o NiO (a), BZY + 1 w/o NiO (b).



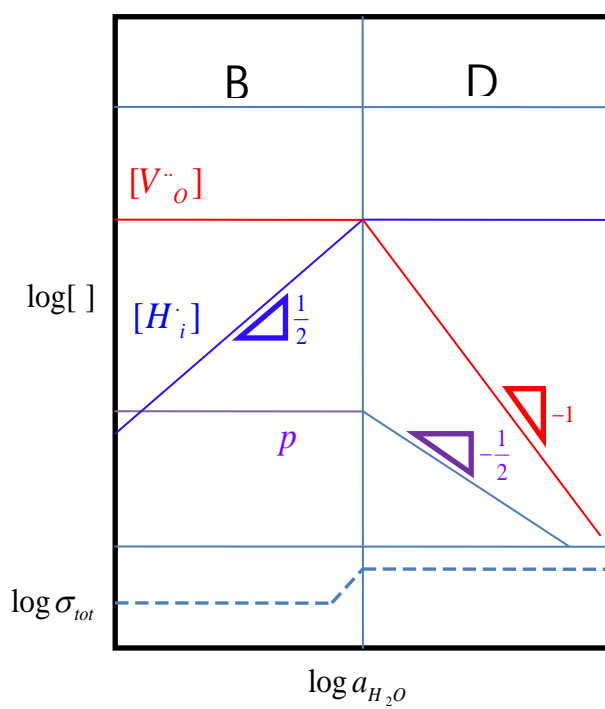
## 5.3 평형 전기전도도

### 5.3.1 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 의 수소 이온 전도성

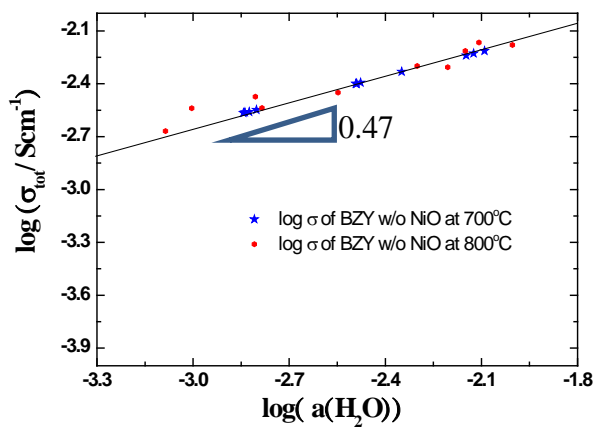
본 실험에서는 평형 전기 전도도를 이용하여 각종 분석을 하기에 앞서, 먼저  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 가 가지는 수소 이온 전도성을 확인해 보고자 하였다. 하지만  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 는 앞서 언급한대로 산화 분위기에서 정공의 전기 전도도가 높아 전체 전기 전도도를 측정함으로써 수증기 분압에 따라 시편의 전기 전도도가 어떠한 민감성을 보이는 지에 대해 판단하기는 매우 어려웠다. 따라서 정공의 전기 전도도를 무시할 수 있는 영역인 강한 환원 분위기에서 전체 전기 전도도를 수증기 분압에 따라 측정하여 보고, 수증기 분압에 따라 어떠한 민감성을 보이는지,  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 가 진정 수소 이온 전도성을 가지고 있는지에 대해 판단해보고자 하였다.

먼저 강한 환원 분위기에서 전기 전도도가 수증기 분압에 따라 어떠한 민감성을 보일지에 대해 예상을 해 볼 필요가 있다. 강한 환원 분위기이므로 정공의 농도를 다른 결합종의 농도보다 훨씬 작아질 것을 고려하여 Brouwer diagram을 다시 그려보면 Fig. 5.3.1 와 같다. 즉 정공의 전기 전도도가 무시될 수 있는 구간에서는 결합 구조  $B(\text{옴결합 } V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}, Y'_{\text{Zr}})$ 에서  $D(\text{옴결합 } h^{\bullet}, Y'_{\text{Zr}})$ 로 이동하는 경계 부근의 수증기 분압에서 전체 전기 전도도는 수증기 분압의 1/2승에 비례할 것이다. 따라서 강한 환원 분위기를 조성해 준 후 시편의 전체 전기 전도도를 수증기 분압에 따라 측정한 후, 그 기울기를 분석함으로써  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  수소 이온 전도성을 확인해 볼 수 있다.

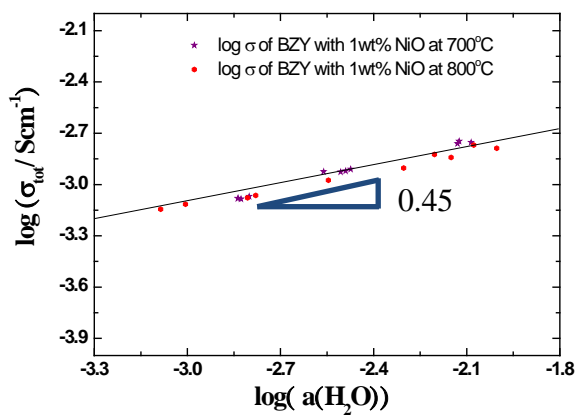
두 종류의 시편, 소결 조제를 첨가하여 제조한 시편과, 첨가하지 않은 시편에 대해 강한 환원 분위기에서 수증기 분압에 따라 측정한 전기 전도도를 Fig 5.3.2에 나타내었다. 두 온도 700°C와 800°C에서, 그리고 두 종류의 시편 모두 수증기 분압에 대한 전기 전도도의 로그 스케일에 대한 기울기가 0.47과 0.45로 1/2에 근접한 기울기를 보였다. 이를 통해  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 는 수소 이온 전도성을 가지고 있는 것으로 판단할 수 있다. 흥미로운 점은 두



**Fig. 5.3.1** Brouwer diagram under a constant  $PO_2$  but reducing atmosphere neglecting hole concentration.



(a)



(b)

Fig. 5.3.2 Equilibrium conductivities plot vs  $\text{pH}_2\text{O}$  at reducing atmosphere,  $-20 < \log a_{\text{O}_2} < -13$  ,  
 (a) BZY + 0 w/o NiO . (b) BZY + 1 w/o NiO.

시편 모두 두 온도에서 전기 전도도가 비슷한 값을 보이고 있는데, 이는 마치 전기 전도도의 온도 의존성이 없는 것과 같아 보인다. 이는 수화 과정이 발열 반응이기 때문에 온도가 증가함에 따라 커지는 수소 이온의 이동도와, 온도가 증가함에 따라 감소하는 수소 이온의 농도가 서로 상쇄되는 효과를 가져왔기 때문이라고 생각한다. 또한 두 시편의 전기 전도도 차이는 3~4배 정도의 차이로 소결 조제를 첨가하지 않고 제조한 시편의 전기 전도도가 더 크게 보고 되었다. 전기 전도도의 측정 분위기가 정공의 전기 전도도가 무시되는 강한 환원 분위기임을 고려하면 이 전기 전도도는 이온에 의한 전기 전도도라고 가정할 수 있고, 산소 이온 빈자리의 전기 전도도는 수소 이온에 비해 10배 [15] 이상 더 작다는 것을 고려하면, 이 평형 전기 전도도는 수소 이온의 부분 전기 전도도의 크기를 짐작할 수 있다는 것을 의미하고, 소결 조제를 사용하여 제조한 시편의 이온의 전기 전도도가 약 3배 가량 더 작을 수 있음을 나타낸다. 이는 다음 장에서 평형 전기 전도도로부터 수화 반응 상수와 결합중의 이동도를 구하고, 각 부분 전기 전도도를 계산해 보고 난 후에 더 확실히 분석하여 보고자 한다.

### 5.3.2 평형 전기 전도도로부터의 결합 구조 분석

수화 반응 평형 상수는 결합 농도와 직접적으로 연결 되어 전기 전도도와 조합하면 각 결합종의 이동도와 부분 전기 전도도 등을 얻을 수 있어 결합 구조를 연구할 때 핵심이 되는 주제이다. 이번 장에서는  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  평형 전기 전도도를 산소 분압과 수증기 분압에 대해 측정한 결과를 결합 구조를 바탕으로 분석하여 보고자 한다. 다시 한번 2.문헌연구 및 이론에서의  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 의 평형 반응을 살펴보면,

Extrinsic equilibrium



Intrinsic equilibrium



전자의 농도를 무시한 전하 중성 조건을 도입하면

$$2[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] + [\text{H}_{\text{i}}^{\bullet}] + p = [\text{A}'_{\text{c}}] \quad (2.2.7)$$

식 (2.1.1)–(2.1.3), (2.1.7)을 이용하여 각 결합 농도들을 평형 상수들과 산소 분압, 수증기 분압에 대하여 정리하면 다음과 같다.

$$[\text{H}_{\text{i}}^{\bullet}] = K_H^{1/2} [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]^{1/2} p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} \quad (5.3.1)$$

$$\begin{aligned} [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] &= \frac{[\text{Y}'_{\text{Zr}}] - [\text{H}_{\text{i}}^{\bullet}] - p}{2} \\ &= \frac{1}{4} \left( -\frac{\sqrt{K_H p_{\text{H}_2\text{O}}} + \sqrt{K_O p^{1/2}_{\text{O}_2}}}{2} + \sqrt{\left( \frac{\sqrt{K_H p_{\text{H}_2\text{O}}} + \sqrt{K_O p^{1/2}_{\text{O}_2}}}{2} \right)^2 + 2[\text{Y}'_{\text{Zr}}]} \right)^2 \end{aligned} \quad (5.3.2)$$

$$p = K^{1/2} {}_o[V^{\bullet\bullet} {}_o]^{1/2} P^{1/4} {}_{o_2} \quad (5.3.3)$$

식 (5.3.1)–(5.3.3)은 (2.2.8)–(2.2.10)과 등가이다. 이를 Nernst–Einstein 식인 (2.2.11)에 대입하면 다음과 같이 정리할 수 있다.

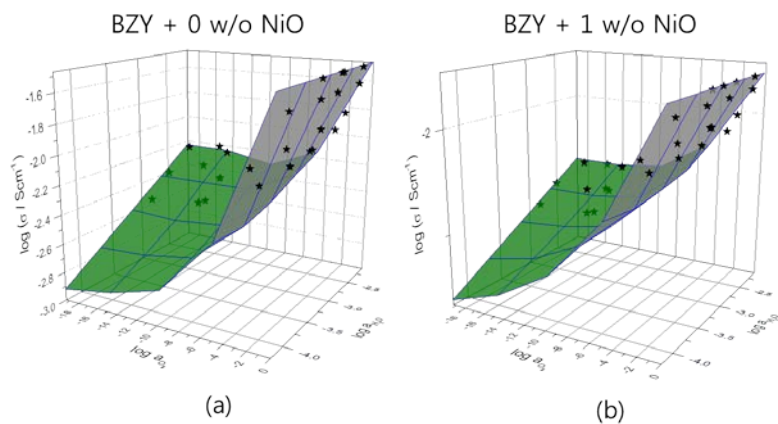
$$V_m \frac{\sigma_{H^{\bullet}{}_i}}{F} = - \frac{\mu_{H^{\bullet}{}_i} K_H p_{H_2O} + \mu_{H^{\bullet}{}_i} K_H^{1/2} P^{1/2} {}_{H_2O}}{4} + \left( \frac{\mu_{H^{\bullet}{}_i}^2 K_H^2}{16} P^2 {}_{H_2O} + \frac{\mu_{H^{\bullet}{}_i}^2 K_H K_O}{16} P^{1/2} {}_{o_2} p_{H_2O} + \frac{\mu_{H^{\bullet}{}_i}^2 K_H^{3/2} K_O^{1/2}}{8} P^{1/4} {}_{o_2} P^{3/2} {}_{H_2O} + \frac{\mu_{H^{\bullet}{}_i}^2 K_H}{2} [Y^{\prime} {}_{Zr}] p_{H_2O} \right)^{1/2} \quad (5.3.4)$$

$$V_m \frac{\sigma_p}{F} = - \frac{\mu_p K^{1/2} {}_o K^{1/2} {}_H P^{1/2} {}_{H_2O} P^{1/4} {}_{o_2} + \mu_p K_O P^{1/2} {}_{o_2}}{4} + \left( \frac{\mu_p^2 K_O K_H}{16} p_{H_2O} P^{1/2} {}_{o_2} + \frac{\mu_p^2 K_O^2}{16} p_{o_2} + \frac{\mu_p^2 K_H^{1/2} K_O^{3/2}}{8} P^{1/2} {}_{H_2O} P^{3/4} {}_{o_2} + \frac{\mu_p^2 K_O}{2} [Y^{\prime} {}_{Zr}] P^{1/2} {}_{o_2} \right)^{1/2} \quad (5.3.5)$$

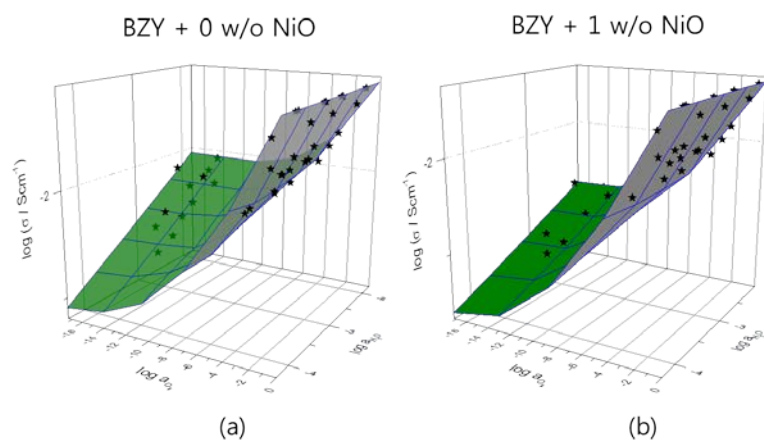
$$V_m \frac{\sigma_{V^{\bullet\bullet}{}_o}}{2F} = \frac{1}{8} \left( \mu_{V^{\bullet\bullet}{}_o} K_H p_{H_2O} + \mu_{V^{\bullet\bullet}{}_o} K_O P^{1/2} {}_{o_2} + 2\mu_{V^{\bullet\bullet}{}_o} K^{1/2} {}_H P^{1/2} {}_{H_2O} K^{1/2} {}_o P^{1/4} {}_{o_2} \right) + \frac{\mu_{V^{\bullet\bullet}{}_o} [Y^{\prime} {}_{Zr}]}{2} - \left[ \frac{\mu_{V^{\bullet\bullet}{}_o}}{4} \left( \sqrt{K_H p_{H_2O}} + \sqrt{K_O P^{1/2} {}_{o_2}} \right) \times \left[ \frac{1}{4} \left( K_H p_{H_2O} + K_O P^{1/2} {}_{o_2} + 2K^{1/2} {}_H K^{1/2} {}_o P^{1/2} {}_{H_2O} P^{1/4} {}_{o_2} \right) + 2[Y^{\prime} {}_{Zr}] \right] \right]^{1/2} \quad (5.3.6)$$

식 (5.3.4)–(5.3.6)은 (2.2.12)–(2.2.14)와 등가이다. 이렇게 식을 분리한 이유는, 식의 다섯가지 미지수인  $\mu_{H^{\bullet}{}_i}, \mu_{V^{\bullet\bullet}{}_o}, \mu_p, K_H, K_O$ 를 분리할 수 있는가 판단하기 위해서이다. 수증기 분압과 산소 분압에

대해서 측정한 전기 전도도를 위의 세가지 부분 전기 전도도의 합으로 놓고 각 값들에 대해 연립 방정식을 풀다면, 구해지는 상수는  $\mu_{H_i} K_H$  와 같은 AB의 형태가 될 것이다. 구해지는 값이 AB하나라면 A와 B의 값을 분리할 수 없고, AB의 곱에 대한 값만을 얻을 수 있다. 하지만 AB, A/B와 같은 독립적인 값이 두 개일 경우에 A와 B의 값은 곱의 형태가 아닌 서로 분리된 값을 얻을 수 있다. 즉 구해야 하는 미지수가 총 다섯 개 이기 때문에, 연립 방정식을 통해 구해지는 독립적인 값이 다섯 개 이상이어야 하는 것이고, 이를 확인하기 위해서 위와 같이 식을 풀어서 정리한 결과, 독립적인 값들의 개수가 다섯 개 이상임을 확인하였다. 한편, 700°C와 800°C에서 수증기 분압과 산소 분압에 대하여 측정한 전체 전기 전도도는 Fig. 4.3.1과 Fig 4.3.2에 나타낸 바 있다. 두 온도 모두, 상대적으로 높은 산소 분압에서는 잘 드러나지 않던 전기 전도도의 수증기 분압에 대한 의존성이, CO-CO<sub>2</sub> 가스로 만들어준 환원 분위기에서는 수증기 분압에 대해 일정하게 증가하는 경향을 보였다. 이는 환원 분위기에서 정공의 나름수가 작아짐에 따라 이온의 전기 전도도가 전체 전기 전도도에 미치는 영향이 커지기 때문으로 해석할 수 있다. 전체 전기 전도도를 식 (5.3.4)–(5.3.6)를 이용하여 수증기 분압과 산소 분압을 독립 변수로 정하여 2-variable fitting을 하면, 각 미지수인 전하 나르개들의 이동도, 산화 반응 평형 상수, 수화 반응 평형 상수를 구할 수 있다. Fig. 5.3.3와 Fig. 5.3.4에 2-variable fitting 결과를 나타내었고, Table. 5.3.1과 Table. 5.3.2에 계산된 미지수들을 정리하였다. Fitting의 정확도는 Reduced Chi-square로 예상해 볼 수 있는데, 모든 fitting에서 모두 10<sup>-8</sup> 수준의 Reduced Chi-square 값을 가졌다. 한편 전하 나르개들의 이동도와, 수화, 산화 반응 평형 상수를 구했기 때문에, 전자를 제외한 주 결합들의 농도 및 부분 전기 전도도를 주어진 온도에서 산소 분압과 수증기 분압의 함수로 알 수 있고, Fig. 5.3.5와 같이 3차원 도서를 할 수 있다. 이해를 돕기 위해서 각 농도들을 고정된 임의의 산소 분압에서 수증기 분압에 대하여, 또는 고정된 임의의 수증기 분압에서 산소 분압에 대하여 도시하면 Fig. 5.3.6–5.3.9와 같다. 여기서 주목할 만한 점은 여러 페로브스카이트계 수소 이온 전도체를 다룬 연구자[3–5,8,15,21,23,24]들이 무시할 수 있다



**Fig. 5.3.3** 2-variable fitting results of total conductivities at 700°C, BZY + 0 w/o NiO (a), BZY + 1 w/o NiO (b).



**Fig. 5.3.4** 2-variable fitting results of total conductivities at 800°C, BZY + 0 w/o NiO (a), BZY + 1 w/o NiO (b).



**Table 5.3.1** Calculated properties of 700°C from 2-variable fitting.

	BZY + 0 w/o NiO	BZY + 1 w/o NiO
$\mu_{H_i}$	$(4.13 \pm 0.11) \times 10^{-5} (cm^2 s^{-1} V^{-1})$	$(1.87 \pm 0.02) \times 10^{-5} (cm^2 s^{-1} V^{-1})$
$\mu_{v_o}$	$(9 \pm 2) \times 10^{-7} (cm^2 s^{-1} V^{-1})$	$(1.3 \pm 0.5) \times 10^{-7} (cm^2 s^{-1} V^{-1})$
$\mu_h$	$(4.5 \pm 0.3) \times 10^{-4} (cm^2 s^{-1} V^{-1})$	$(5.26 \pm 0.17) \times 10^{-4} (cm^2 s^{-1} V^{-1})$
$K_H$	$(7.1 \pm 0.6)$	$(2.92 \pm 0.12)$
$K_O$	$(0.0139 \pm 0.0019)$	$(0.0060 \pm 0.0004)$

**Table 5.3.2** Calculated properties of 800°C from 2-variable fitting.

	BZY + 0 w/o NiO	BZY + 1 w/o NiO
$\mu_{H_i}$	$(9.3 \pm 0.4) \times 10^{-5} (cm^2 s^{-1} V^{-1})$	$(2.11 \pm 0.04) \times 10^{-5} (cm^2 s^{-1} V^{-1})$
$\mu_{v_o}$	$(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-6} (cm^2 s^{-1} V^{-1})$	$(4.1 \pm 0.7) \times 10^{-7} (cm^2 s^{-1} V^{-1})$
$\mu_h$	$(5.2 \pm 1.7) \times 10^{-3} (cm^2 s^{-1} V^{-1})$	$(5.4 \pm 1.1) \times 10^{-3} (cm^2 s^{-1} V^{-1})$
$K_H$	$(1.22 \pm 0.14)$	$(1.39 \pm 0.06)$
$K_O$	$(3.8 \pm 0.3) \times 10^{-4}$	$(1.6 \pm 0.7) \times 10^{-4}$

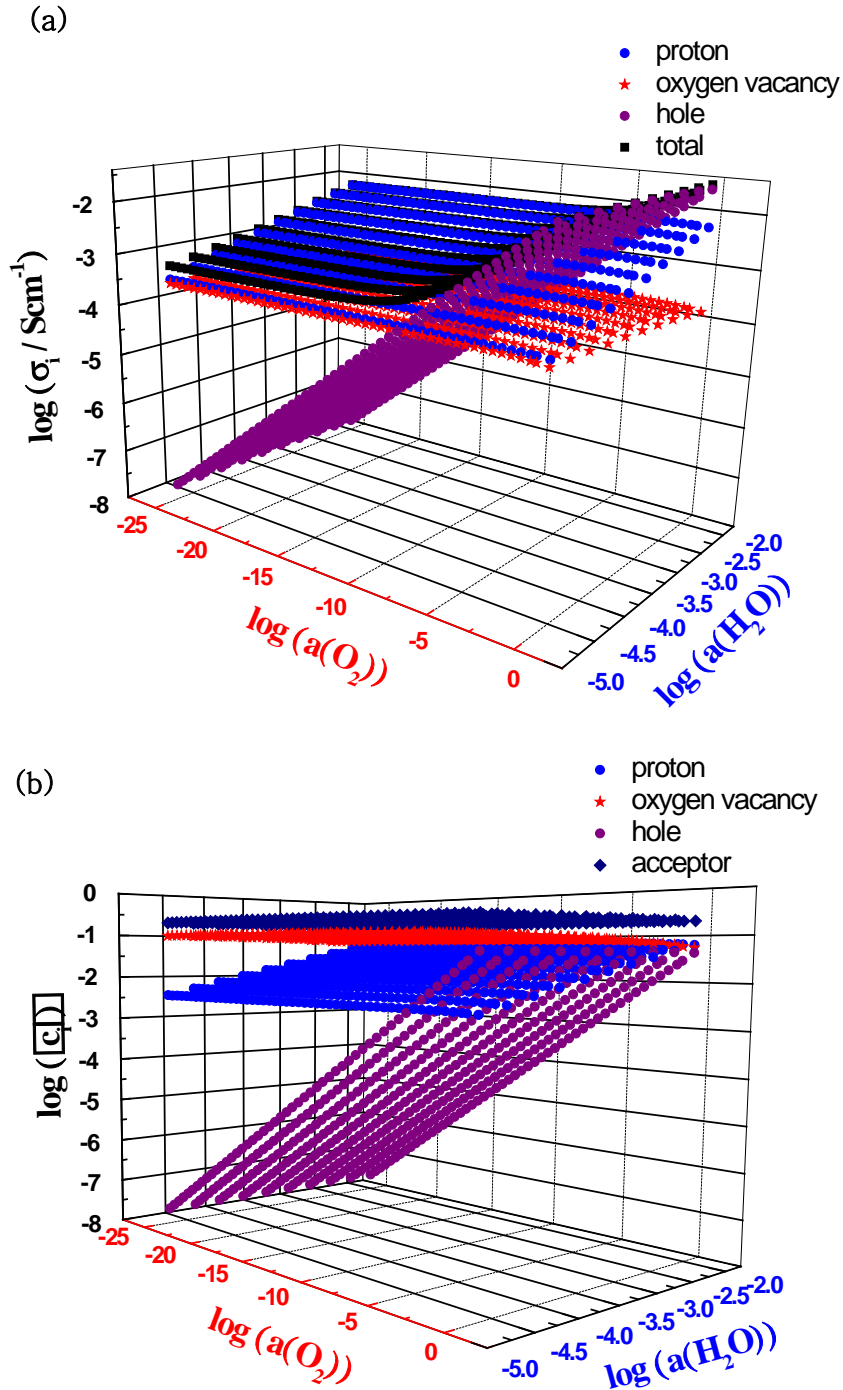
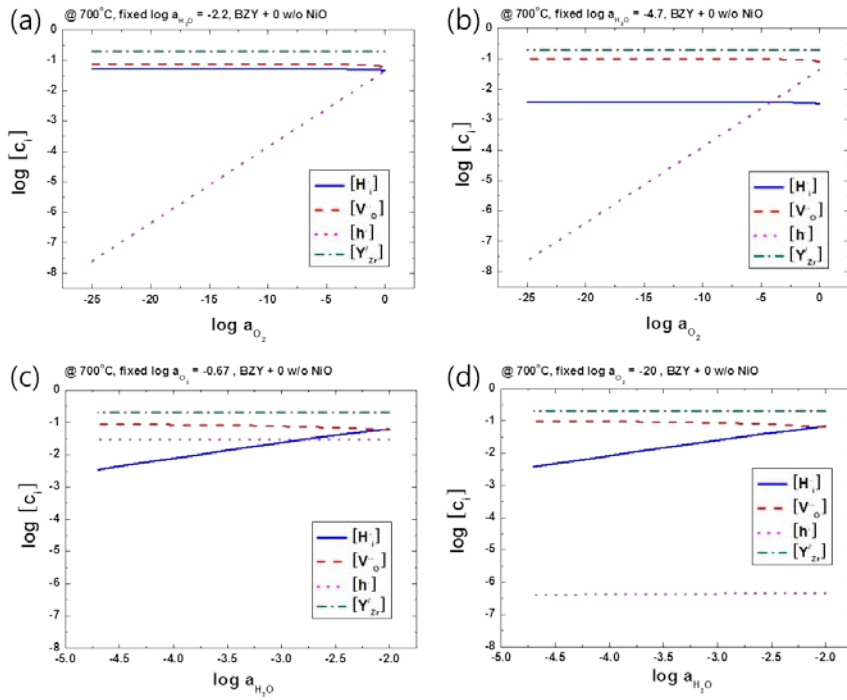
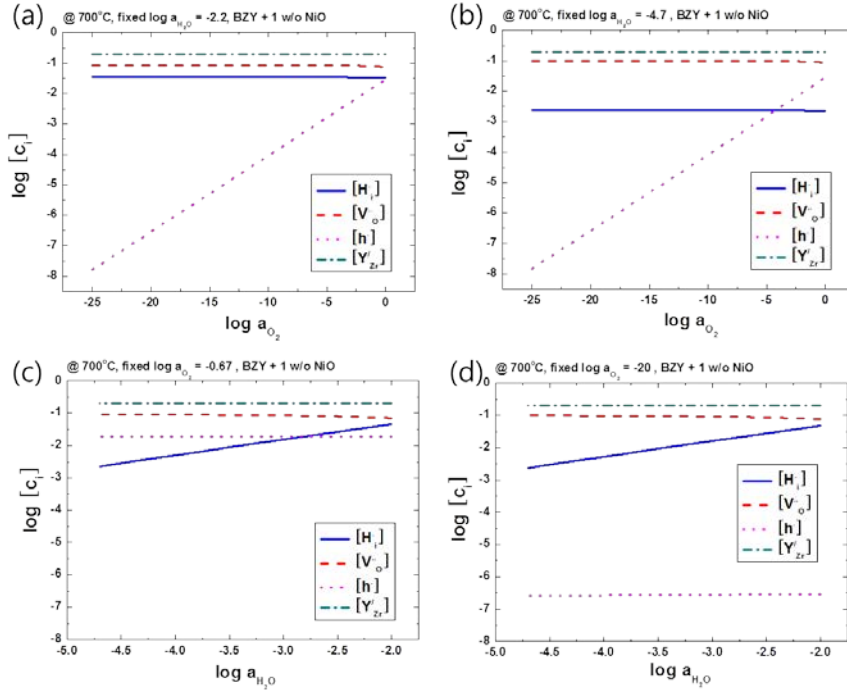


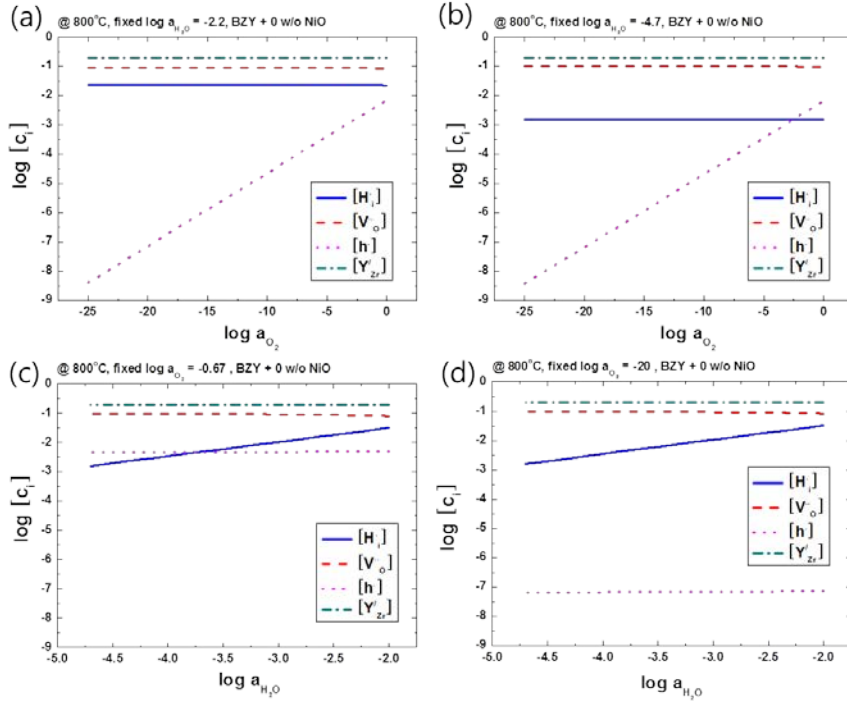
Fig. 5.3.5 3-dimensional plot of partial conductivities (a) and defect concentrations (b), at 700°C, BZY + 0 w/o NiO.



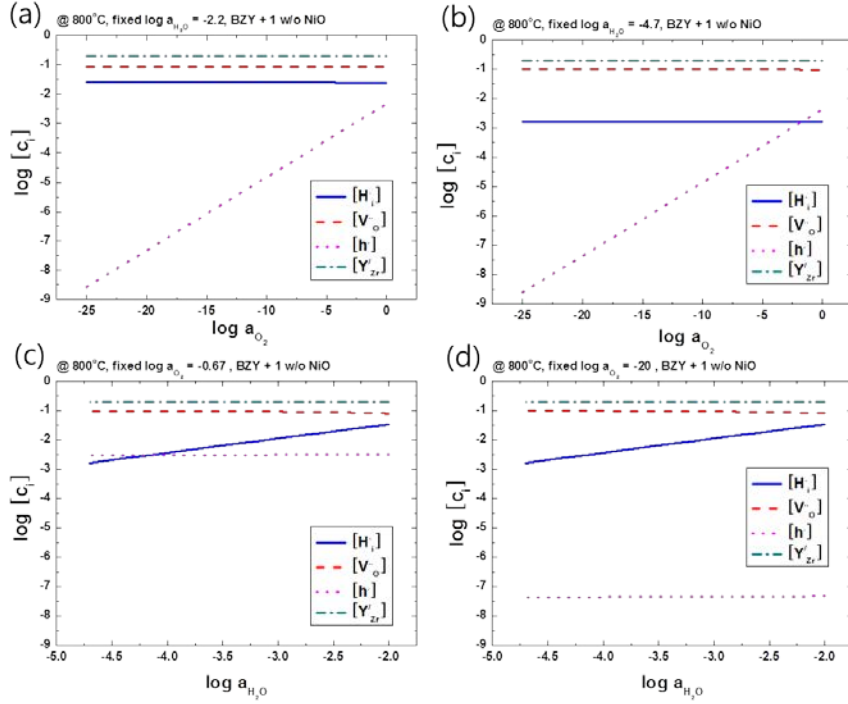
**Fig. 5.3.6** Defect concentrations vs.  $\log a_{O_2}$  at fixed  $\log a_{H_2O} = -2.2$  (a) and  $-4.7$  (b), vs.  $\log a_{H_2O}$  at fixed  $\log a_{O_2} = -0.67$  (c) and  $-20$  (d) of BZY + 0 w/o NiO at 700°C.



**Fig. 5.3.7** Defect concentrations vs.  $\log a_{\text{O}_2}$  at fixed  $\log a_{\text{H}_2\text{O}} = -2.2$  (a) and  $-4.7$  (b), vs.  $\log a_{\text{H}_2\text{O}}$  at fixed  $\log a_{\text{O}_2} = -0.67$  (c) and  $-20$  (d) of BZY + 1 w/o NiO at 700°C.



**Fig. 5.3.8** Defect concentrations vs.  $\log a_{\text{O}_2}$  at fixed  $\log a_{\text{H}_2\text{O}} = -2.2$  (a) and  $-4.7$  (b), vs.  $\log a_{\text{H}_2\text{O}}$  at fixed  $\log a_{\text{O}_2} = -0.67$  (c) and  $-20$  (d) of BZY + 0 w/o NiO at 800°C.



**Fig. 5.3.9** Defect concentrations vs. log  $a_{O_2}$  at fixed log  $a_{H_2O} = -2.2$  (a) and  $-4.7$  (b), vs. log  $a_{H_2O}$  at fixed log  $a_{O_2} = -0.67$  (c) and  $-20$  (d) of BZY + 1 w/o NiO at 800°C.

가정한 정공의 농도가  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 에서는 결코 무시할 만한 수준이 아니라는 것이다. 상대적으로 건조한 산화 분위기에서는 오히려 정공의 농도가 수소 이온의 농도보다 더 높은 구간도 보였다. 반면 수소 이온의 이동도 보다  $\sim 10^5$  배는 더 클 것으로 예상되었던 정공의 이동도가,  $700^\circ\text{C}$ 에서는 불과 10배 가량 크게 나타났고,  $800^\circ\text{C}$ 에서는 약 100배 가량 컸다. 7.1두 온도에서 비교하여 볼 때 높은 온도에서 정공의 농도와 수소 이온의 농도가 모두 작아졌다. 이는 수화 반응과 산화 반응이 모두 발열 반응이기 때문인 것으로 이해하였다. 또 한가지 더 주목할 만한 것은 정공의 이동도가 온도에 따라 크게 증가하였다는 것이다. 일반적인 전자 결함의 이동도는 온도에 따라 매우 작게 증가하거나 오히려 감소하기도 한다. 하지만 위 결과와 같이 온도에 따라 크게 이동도가 증가했다는 것은 정공의 Trap이나 정공의 전도성이 Hopping에 의한 전도일 수 있다는 가능성도 고려해보아야 할 것이다. 두 개의 온도이지만 활성화 에너지를 예측해 보기 위해 최소 자승 법으로 기울기를 구해 본 결과, 정공 이동도의 활성화 에너지가 약  $2\text{eV}$  가 나왔다. 이는 일반적인 전자 결함의 활성화 에너지보다 매우 높은 것으로 판단된다. 따라서 이에 대한 해석이 필요하였으며, 문헌 조사 결과[36], 8 m/o  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 의 전자 결함의 이동도와 활성화 에너지에 대한 문헌 값을 찾을 수 있었는데, 이 문헌에서 보고하는 활성화 에너지는 전자와 정공에 대하여

$$\mu_e = 8.02 \times 10^2 \exp(-1.89\text{eV} / kT) [36] \quad (5.3.7)$$

$$\mu_h = 0.85 \times \exp(-1.05\text{eV} / kT) [36] \quad (5.3.8)$$

이었다. 이는 농도가  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 의 정공 이동도의 두 온도에 대하여 구한 활성화 에너지와 비슷한 값이기 때문에, Hopping에 의한 정공 전도를 고려해 볼 수 있을 것이다. 하지만 불과 두 온도에 대한 값으로  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 의 정공 이동도의 활성화 에너지를 구했기 때문에 추가적인 온도에서의 실험을 진행한 후 이에 대한 해석을 하는 것이 옳은 순서가 될 것이다.

한편, 전체 전기 전도도를 수증기 분압과 산소 분압에 대하여 2-variable fitting하여 얻을 수 있었던, 수화 반응 평형 상수도, 다른

문헌 값들과 비교를 해볼 필요가 있다. 여러 연구자 [5,8,14,15]들이 열중량 분석을 하여  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 에 대한 수화 반응 평형 상수를 구한 바 있으며, 이 값들과 본 실험에서 얻은 수화 반응 평형 상수를 Table. 5.3.3과 Table. 5.3.4에 비교하였다. 2. 문헌 연구에서 예상했던 바와 같이 열중량 분석법을 이용하여 얻은 수화 반응 평형 상수가 약 10배 가까이 더 작은 것을 볼 수 있는데, 이는 수화 반응 시에 인가 되는 수소와 산소의 비율이, 정확히 2:1이 되지 않기 때문에 생기는 오차라고 판단하였다. 따라서 열중량 분석법을 이용하여 수화 반응을 이해하기에는 무리가 있을 것으로 생각되며, 수소 이온 전도체의 수화 반응 기구와 함께 고려되어야 올바른 정보를 얻을 수 있을 것이라 생각한다.

단 두 온도에 대한 정보밖에 없어 이를 최소자승법으로 기울기를 구하는 것은 매우 위험한 일이지만, 다른 연구자들의 데이터와 비교를 해보면 Fig. 5.3.10과 같다. 크기에 있어서 앞서 언급했듯이 이 연구에서 구한 값이 크다. 하지만 그 기울기에 있어서는, 다른 연구자들이 상대적으로 고온에서 구한 평형 상수의 비슷한 값을 가질 것으로 보인다. 두 온도에 대한 기울기로부터 구한 수화 반응 엔탈피는  $\text{BZY} + 0 \text{ w/o NiO}$ 에 대하여,  $\Delta H / \text{kJmol}^{-1} = -153$ ,  $\text{BZY} + 1 \text{ w/o NiO}$ 에 대하여  $\Delta H / \text{kJmol}^{-1} = -64$  이었다. 이 값들을 다른 연구자들[2,3,18]의 결과와 비교하여 Table 5.3.5에 나타내었다.

특히, Yamazaki 등[14]은 높은 온도 영역과 낮은 온도 영역에서 수화 반응 엔탈피의 값이 서로 다른 것에 대해, 낮은 온도 영역의 엔탈피를 신뢰할 수 있다고 주장하였다. 역시 두 온도에 대하여 얻은 기울기이기 때문에 단순 비교만 해볼 수 있는데, Yamazaki 등[14]이 저온에서 구한 수화 반응 엔탈피와 크게 차이가 나며, 다른 연구자들[5,15]이 고온에서 구한 수화 반응 엔탈피와 약 1~2배 정도 크게 나타났다. 다른 추가적인 온도에서 측정한 후 수화 반응 엔탈피를 구하였을 때, 이 값들과 크게 차이가 없다는 가정하에서, Yamazaki 등[14]이 주장한 내용을 오히려 반대로 고려해볼 수도 있다. 저온에서의 수화 반응 엔탈피를 신뢰할 수 있다고 한 근거는,  $n_p = K_i$ 가 온도의 함수로 온도가 높아질수록 전자 결함의 농도가 증가할 것이기 때문에, 고온에서는 정공의 농도를 무시할 수 없다고 본 것이다. 하지만  $K_{\text{ox}}$ 를 고려한다면, 온도가 높아질수록 환원 반응이 일어나 정공의 농도는 감소하게 된다. 즉, 온도의 증감에



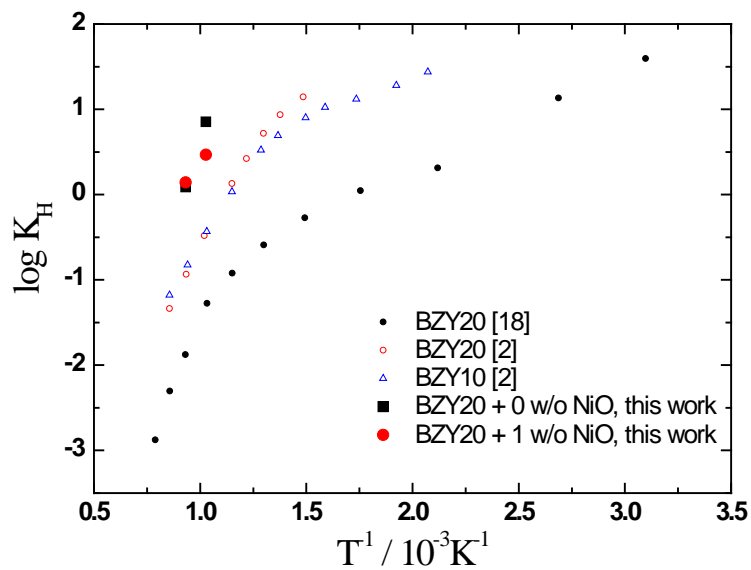
따라 정공의 농도는 높아질수도, 낮아질수도 있다. 따라서 이 두가지 반응 중 어떠한 반응이 온도의 증감에 따라 더 유효하게 드러날지, 또는, 두 반응이 경쟁적으로 작용할지에 대해서 확실한 분석이 필요하다. 본 실험에서는 다른 연구자들과 달리, 정공의 농도를 무시하지 않은 전하 중성 조건을 이용하여, 모든 농도에 대해 정리하였다. 이로 인해 얻은 수화 반응 엔탈피는 다른 연구자들이 정공의 농도를 무시하고 구한 수화 반응 엔탈피 중, 고온의 수화 반응 엔탈피와 더 가까운 값을 가졌다. 이는 Yamazaki 등[14]이 주장한 바와 정반대되는 결론으로 이어질 수 있다. 하지만 역시 두 온도로부터 구한 기울기로 다른 값들과 비교한 것이기 때문에, 이에 대한 추가적인 실험이 필요하다.

Table 5.3.3 Hydration equilibrium constants comparison to other works [5,8] at 700°C

Authors	Materials	$K_H$	Temp./°C
This work	BZY20 + 0 w/o NiO	$7.1 \pm 0.6$	700
This work	BZY20 + 1 w/o NiO	$2.92 \pm 0.12$	700
Kreuer et al. [5]	BZY20	1.26	700
Schober and Bohn [8]	BZY10	0.81	700

Table 5.3.4 Hydration equilibrium constants comparison with other works [5,8] at 800°C

Authors	Materials	$K_H$	Temp./°C
This work	BZY20 + 0 w/o NiO	$1.22 \pm 0.14$	800
This work	BZY20 + 1 w/o NiO	$1.39 \pm 0.06$	800
Kreuer et al. [5]	BZY20	0.42	800
Schober and Bohn [8]	BZY10	0.33	800
Ji et al. [15]	BZY15	0.48	800



**Fig. 5.3.10** Comparisons of Hydration equilibrium constants with the results from other researchers.[5,14,15]

**Table 5.3.5** The comparison of Molar hydration enthalpy with the results of other works [5,8,14].

Authors	Materials	Hydration enthalpy/Kjmol <sup>-1</sup>	Temp. range/°C
This Work	BZY20 + 0 w/o NiO	-153	700–800
This Work	BZY20 + 1 w/o NiO	-64	700–800
Kreuer et al. [5]	BZY20	-93.3	550–900
Schober and Bohn [8]	BZY10	-74	500–800
Yamazaki et al. [14]	BZY20	-22	50–500

### 5.3.3 화학 확산 계수와 전기 전도도와의 관계

화학 확산 계수를 부분 전기 전도도와 자기 확산 계수 등으로 표현하면 다음과 같다.

$$\tilde{D}_{iH} = \frac{1}{4} D_{H_i} (1 - t_{H_i}) \left| \frac{\partial \ln a_{H_2O}}{\partial \ln [H_i]} \right| \quad (5.2.1)$$

$$\tilde{D}_{vH} = \frac{1}{2} D_{V_o} t_{H_i} \left| \frac{\partial \ln a_{H_2O}}{\partial \ln [H_i]} \right| \quad (5.2.2)$$

또한 자기 확산 계수는 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$\sigma_i = \frac{[c_i] D_i z^2 F^2}{RT} \quad (i = H_i, V_o) \quad (5.3.9)$$

앞 장에서 결함의 농도와, 부분 전기 전도도를 분리하였기 때문에 산소와 수소의 자기 확산 계수를 계산하여 각 온도에서, 소결 조제의 유무에 따라 구분하면, Table 4.3.5와 Table 4.3.6과 같다.

**Table 4.3.5** Self diffusivities of BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> at 700°C

	BZY + 0 w/o NiO	BZY + 1 w/o NiO
$D_{H_i} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$3.47 \times 10^{-6}$	$1.57 \times 10^{-6}$
$D_{V_o} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$1.11 \times 10^{-7}$	$2.89 \times 10^{-8}$

**Table 4.3.6** Self diffusivities of BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> at 800°C

	BZY + 0 w/o NiO	BZY + 1 w/o NiO
$D_{H_i} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$8.57 \times 10^{-6}$	$1.95 \times 10^{-6}$
$D_{V_o} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$2.08 \times 10^{-7}$	$7.61 \times 10^{-8}$

이렇게 계산한 자기 확산 계수를 대입하고, 각각의 결함 농도를 알기 때문에 자연 로그를 취해 도식한 후 미분하게 되면 열역학항 (Thermodynamic factor) 역시 구할 수 있다. 마지막으로 수소 이온 나뭇수를 대입하면 수소와 산소의 화학 확산 계수를 계산하여 볼 수 있다. 열역학항은 다음과 같은 절차로 구하였다. 먼저 이렇게 계산한 수소와 산소의 화학 확산 계수와, 5.2장에서 확산 방정식을 이용하여 전기 전도도 안정화 곡선을 2-fold fitting 한 것을 비교하여 Fig. 5.3.11과 Fig. 5.3.12에 나타내었다, 시간에 대한 전기 전도도 안정화 곡선을 확산 방정식을 이용하여, 2-fold fitting 하여 얻은 화학 확산 계수와 전기 전도도 분석을 통해 계산한 화학 확산 계수는 서로 여러 바 안에서 일치하거나, 반 오더 정도의 차이만을 나타냈다. 두 가지의 방법으로 구한 화학 확산 계수가 잘 일치하였기 때문에 분석 방법의 신뢰성을 확보할 수 있었다.

한편, 5.2.2장의 환원 분위기에서의 수화 반응 기구를 수소와 산소의 독립적 화학 확산이 아닌, 수증기 분자의 화학 확산으로 설명한 바 있다. 수소의 화학 확산 계수는 산소 분압이 감소함에 따라, 즉 정공의 나뭇수가 감소함에 따라 감소하고, 산소의 화학 확산 계수는 산소 분압이 감소함에 따라 증가하여, 결국 하나의 화학 확산 계수인, 수증기 분자의 화학 확산 계수로 수렴해 갈 것이라 예상하였고 이에 대해 Fig. 5.2.9의 수소와 산소의 화학 확산 계수가 변해가는 경향을 보았는데, 이를 계산을 통해서 수소와 산소의 화학 확산 계수가 하나로 수렴하는 구간을 관찰하여 볼 수 있을 것이다. 이에 대하여 Fig. 5.3.13에 정공의 나뭇수와 함께 나타내었다. 계산 결과, 산소 분압이 감소함에 따라 두 화학 확산 계수가 점차 감소 또는 증가하여 서로 만나는 지점이 존재하였다. 이를 수소와 산소의 독립적 화학 확산으로 나타나는 수화 반응 기구에서 수증기 분자의 화학 확산으로 나타나는 수화 반응 기구의 전환점이라고 예상해 볼 수 있으며, 교차점에서의 화학 확산 계수의 크기는 전기 전도도의 단조 곡선을 single-fold fitting 하여 구한 수증기 분자의 화학 확산 계수와 매우 비슷한 값을 나타내는 것을 확인하였다.

한편, 위의 방식대로 일정한 수증기 분압하에서 산소 분압을 변화시킬 때 나타나는 전기 전도도 안정화 곡선에 대해서도 고찰을 해볼 수가 있다. 이제까지 페로브스카이트 계 수소 이온 전도체가

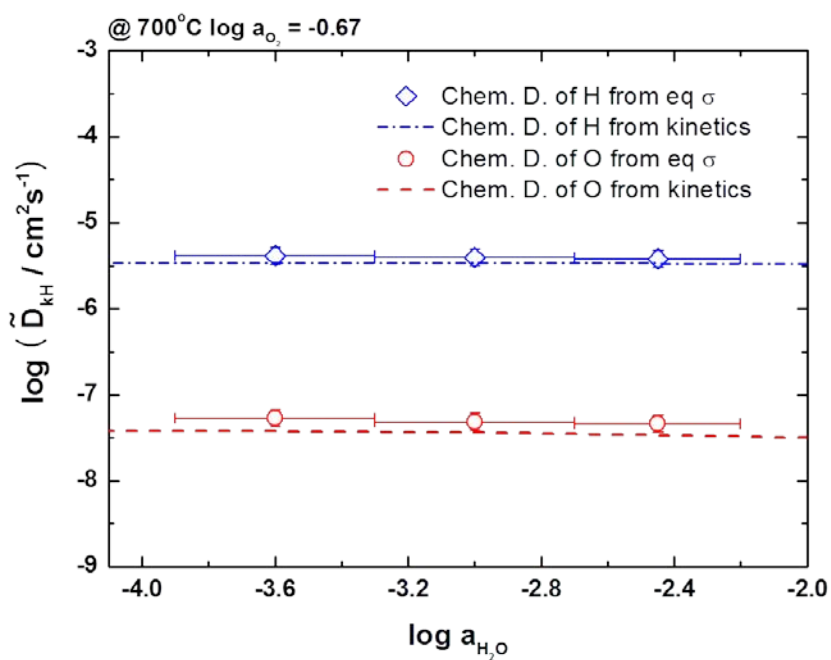
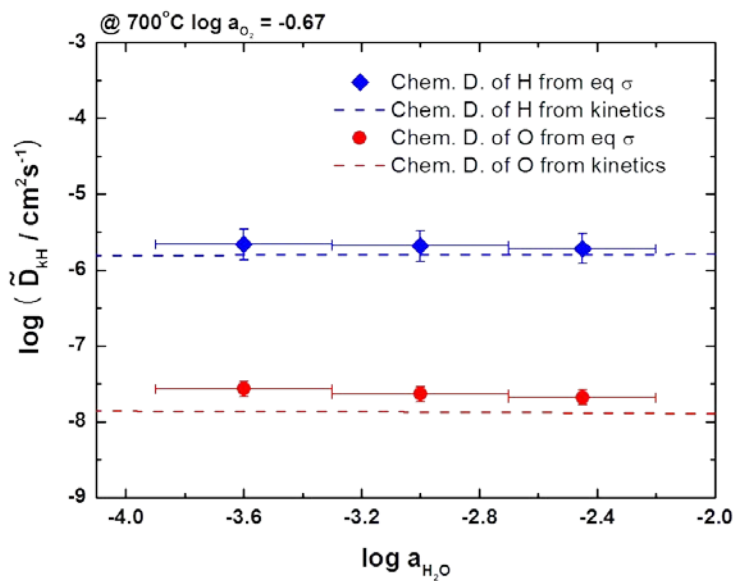


Fig. 5.3.11 Chemical diffusivities from kinetic analysis and equilibrium conductivity analysis, for hydrogen and oxygen of BZY + 0 w/o NiO at 700°C.



**Fig. 5.3.12** Chemical diffusivities from kinetic analysis and equilibrium conductivity analysis, for hydrogen and oxygen of BZY + 1 w/o NiO at 700°C.



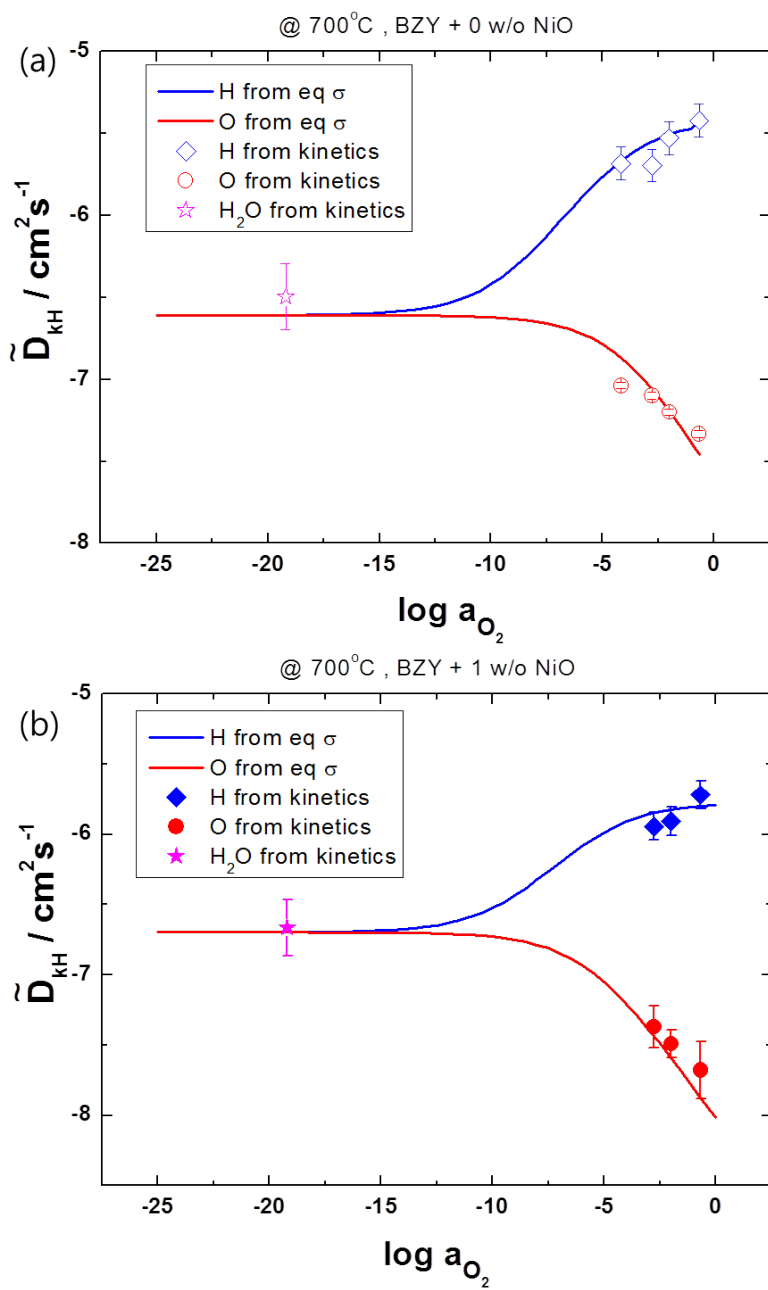
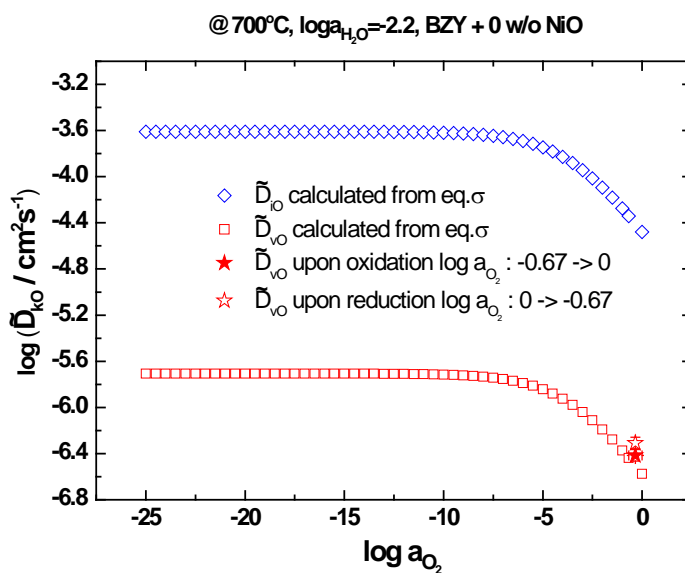


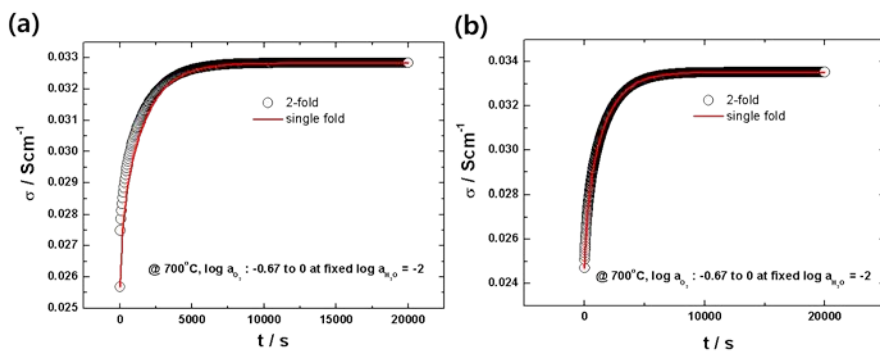
Fig. 5.3.13 Chemical diffusivities vs.  $\log a_{\text{O}_2}$  and calculated lines of BZY + 0 w/o NiO (a), BZY + 1 w/o NiO (b), at 700°C

산소 분압의 변화에 따라 전기 전도도 안정화 할 때 나타나는 곡선은 수화 반응시와 달리 단조 곡선이었다[10-12]. 하지만 Fig. 5.3.6-9 의 농도 변화를 살펴 보면, 상대적으로 높은 산소 분압 범위에서 산소 분압이 바깥에 따라 수소 이온의 농도도 같이 변화하는 것을 볼 수 있다. 이는 산화/환원 반응을 유도하더라도 전기 전도도 안정화 곡선이 2-fold 곡선이 될 수 있음을 의미한다. 하지만 여태까지 관찰되는 산화/환원 반응 시 전기 전도도 안정화 곡선은 단조곡선이다. 따라서 이에 대하여 좀 더 고찰하여 볼 필요가 있다. 현재까지는 일정한 수증기 분압에서 산화/환원 반응 시 유도되는 수소의 화학 확산 계수,  $\tilde{D}_{io} = 0$  이라 가정하였다. 하지만 이 값들에 대해 계산을 하여 본 결과, Fig. 5.3.14 에서 보듯이 상당히 더 큰 값을 나타내었다.

그럼에도 불구하고, Single-fold monotonic 으로 fitting 하여 구한 산소의 화학 확산 계수와 계산값은 서로 매우 잘 맞는다. 따라서 Fig. 5.3.14 와 같은 화학 확산 계수를 가지고 산화/환원 반응시에 전기 전도도가 시간에 따라 어떻게 안정화 하는지 시뮬레이션 하여 보았다. 두 개의 화학 확산 계수를 가진 안정화 곡선과 하나의 화학 확산 계수를 가진 안정화 곡선에 대해 Fig. 5.3.15 에 나타내었다. 상대적으로 습한 분위기에서의 전기 전도도 안정화 곡선은 두 개의 화학 확산계수를 가진 곡선과 하나의 확산 계수를 가진 곡선이 근소하게 차이가 난다. 하지만 건조한 분위기의 전기 전도도 안정화 곡선은 두 개의 화학 확산 계수를 가지고 있더라도, 하나의 화학 확산 계수를 가진 것과 동일한 곡선을 보였다. 즉, 상대적으로 습하고, 또 산화분위기에서 산화/환원 반응에 따른 전기 전도도 안정화 곡선은 2-fold 로 나타날 수 있으며, 여지껏 single-fold monotonic 으로 해석이 된 kinetic 이 2-fold monotonic curve 라고 해석을 할 수 있을 것이라 생각한다.



**Fig. 5.3.14** Calculated chemical diffusivity of H and O vs. oxygen activity. And star-shaped symbols is chemical diffusivity of O from 2-fold fitting results.



**Fig. 5.3.15** Simulations of conductivity relaxation upon oxidation air to  $O_2$  (a) wet atm. (b) dry atm.

## 5.4 소결 조제의 영향에 대한 분석

이 장에서는, 5.2장과 5.3장에서 두 시편에 대해 화학 확산 계수와, 전기 전도도를 통한 결합 구조 분석을 해보았으므로 두 시편의 물성이 과연 얼마나 차이가 나는지 비교를 해보려 한다. 먼저 화학 확산 계수에 대해서는 Fig. 5.2.3과 5.2.4에서 볼 수 있듯이 측정된 범위 안에서 모두 소결 조제를 사용하지 않은 시편의 수소 화학 확산 계수가 약 3~5배 가량 더 높게 나타났다. 반면 산소의 화학 확산 계수는 두 시편이 오차를 고려하였을 때 일치하거나, 서로 근소한 차이만을 보여, 소결 조제가 영향을 주었다 판단할 수 없었다. 화학 확산 계수의 경우는 앞서 언급했던 것처럼, 열역학 항과 자기 확산 계수, 전하 나르개의 나름수에 대한 함수로, 매우 복잡하기 때문에 어떠한 물성이 감소하고 증가하였다 판단하기가 힘들다. 따라서 수소 이온의 전도도를 두 시편에 대해 서로 비교해 보았다. Fig. 5.4.1에 두 시편의 수소 이온 전도도에 대한 값을 도시하였다. 그 결과, 소결 조제를 사용하여 제조한  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 의 수소 이온 전도도가 첨가하지 않은 시편의 수소 이온 전도도보다 약 3배 가량이 더 감소하였다. 이는 소결 조제의  $\text{Ni}^{2+}$ 가 다른 연구자가 주장한 바와 같이 [7]  $\text{Zr}^{4+}$ 자리로 치환 되어 반개 역할을 하게 되면서, 수소 이온의 Trap으로 작용할 가능성을 생각하여 볼 수 있다. 이 연구자는 ZnO를 소결 조제로 첨가하여  $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ 를 합성하였다. 역시 소결 조제를 첨가한 시편에서 물성의 감소를 확인하였다 [7].  $\text{Zn}^{2+}$ 가  $\text{Zr}^{4+}$ 자리에 치환될 때 다음과 같이 산소 이온 빈자리와 양이온 빈자리를 생성하게 된다.



NiO를 소결 조제로 사용하였을 때에도  $\text{Ni}^{2+}$ 가  $\text{Zr}^{4+}$ 자리에 치환될 경우 ZnO의 경우와 같이 다음과 같은 반응을 통해 산소 이온 빈자리와 양이온 빈자리를 생성하게 된다.



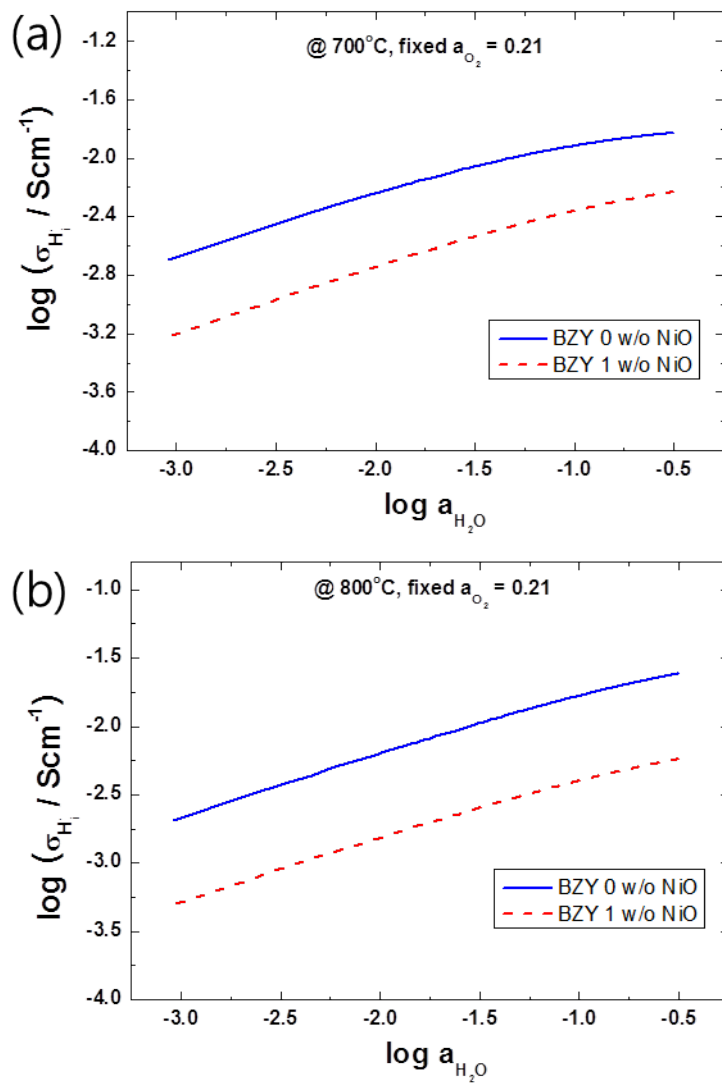


Fig. 5.4.1 Calculated proton conductivities vs.  $\log a_{\text{H}_2\text{O}}$  at fixed  $a_{\text{O}_2} = 0.21$ ,  $700^\circ\text{C}$  (a),  $800^\circ\text{C}$  (b).

양이온 빈자리와  $Zr^{4+}$  자리에 치환된  $Ni^{2+}$ 은 모두 유효 전하(Effective charge)가 음(-)의 부호를 가지고 있기 때문에 양(+)의 유효 전하를 가지는 수소 이온과 정공의 Trap으로 작용할만한 충분한 가능성을 가지고 있다. 또한 페로브스카이트의 A자리 양이온 빈자리가 많을수록 수소 이온의 용해도(Solubility)에 큰 영향을 준다는 것을 2. 문헌연구 및 이론 Fig. 2.1.11 [16]에서 확인한 바 있다. 5.1장의 임피던스 결과로부터 입자와 입계의 전기 전도도 분리를 통해, 본 실험의 측정 온도 범위는 측정되는 물성이 입자에 의한 것이라 판단한 바 있다. 따라서 이러한 소결 조제에 따른 물성의 감소는 소결 조제가 NiO로 입계에 존재하며 소결성을 높여 주는 역할 이외에도,  $Ni^{2+}$ 가  $Zr^{4+}$  자리에 치환 되어 기인하는 것으로 예상할 수 있다. 이러한 예상은 또한 5.1장에서의 임피던스 결과의 입자와 입계의 전도도에 대한 활성화 에너지 차이를 비교해 보아도 예상할 수 있다. NiO가 입계에만 모여 있을 것이라 예상했던 EDS 분석과 달리, 입자 내부의 활성화 에너지 역시, 소결 조제를 사용하지 않은 것에 비해 확연히 증가하였다는 결과로부터  $Ni^{2+}$ 이 입계 뿐 아니라, 입자 내부에도 침투하여 반개로 존재할 뿐 아니라 A자리 양이온 빈자리를 생성하고 있을 것이라 판단할 수 있다.

한편, 전해질로서의 역할에 가장 중요한, 수소 이온의 나름수를 비교해 보았다. 각 온도에 대해서 Fig. 5.4.2와 Fig. 5.4.3에 도시하였다. 각 그림은 수증기 분압과 산소 분압에 대하여 등고선으로 나타내었다. 붉은 영역이 수소 이온의 나름수가 0.9이상 되는 영역으로, 소결 조제가 첨가된  $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ 의 수소 이온 나름수가 0.9이상 되는 영역이 소결 조제를 첨가하지 않은 시편의 영역보다 더 좁은 것을 볼 수 있으며, 온도가 증가할수록, 수소 이온의 나름수가 0.9이상 되는 영역이 더욱 좁아지는 것을 볼 수 있었다. 이는 수화 반응이 발열 반응이기 때문에, 온도가 낮을수록 용해되는 수증기량이 더 많아지기 때문이다. 결국 소결 조제를 첨가함으로써, 소결 온도를  $1500^{\circ}C$  까지 약  $200^{\circ}C$  가량을 낮출 수 있으면서도, 상대 밀도 95% 이상의 치밀한 소결체를 얻을 수 있었던 반면, 수소 이온 전도체의 가장 중요한 물성인, 수소 이온의 전기 전도도는 측정 범위 안에서 약 3배 정도의 감소를 보였고 수소 이온 나름수에 관해서도, 역시 전해질로

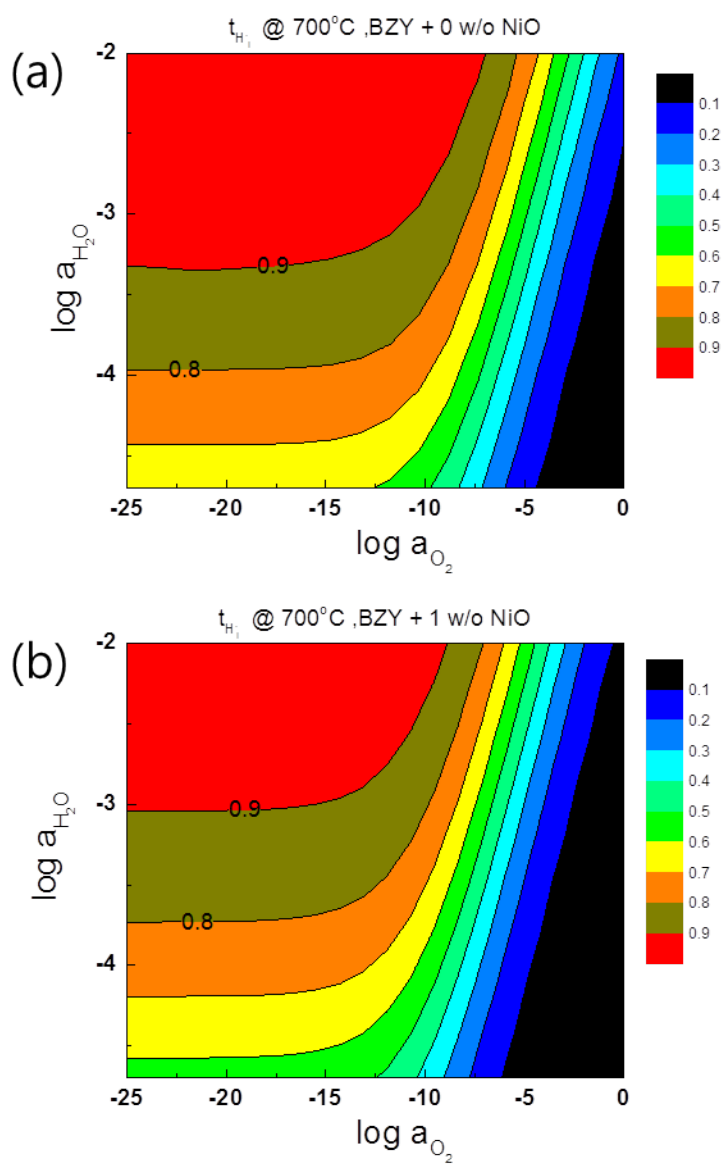
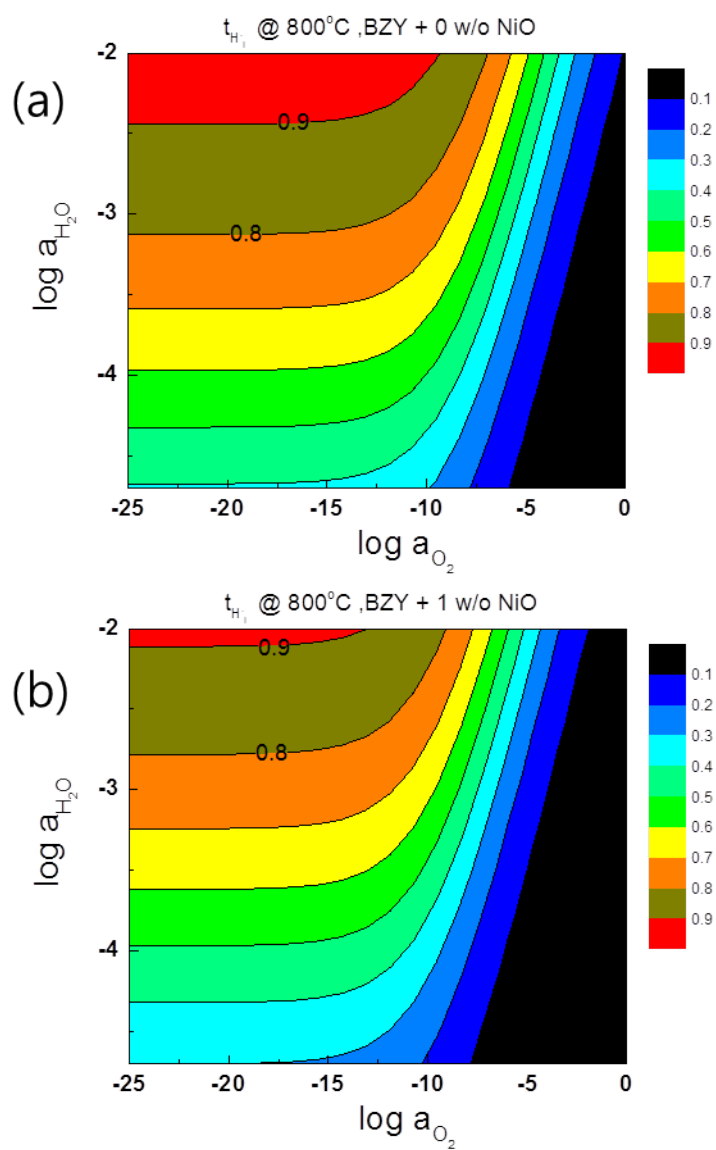


Fig. 5.4.2 Proton transference number vs.  $\log a_{H_2O}$ ,  $\log a_{O_2}$  of BZY + 0 w/o NiO (a), of BZY 1 w/o NiO (b) at 700°C.





**Fig. 5.4.3** Proton transference number vs.  $\log a_{\text{H}_2\text{O}}, \log a_{\text{O}_2}$  of BZY + 0 w/o NiO (a), of BZY 1 w/o NiO (b) at  $800^\circ\text{C}$ .

사용할 수 있는 영역이 더 감소하였음을 볼 수 있었다. 전체 전기 전도도를 측정하고 정공의 농도를 무시한 식을 이용하여 다른 연구자[25]가 1500°C에서 소결한  $\text{BaCe}_{0.65}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ 의 수소 이온 전도도를, 본 논문에서 소결 조제를 사용하여 소결한  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 의 수소 이온 전도도와 Fig. 5.4.4에 비교하여 보았다. 결과, 소결 조제를 사용하여 제조한 소결체의 수소 이온 전도도가  $\text{BaCe}_{0.65}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ 의 수소 이온 전도도보다 2배 가량 더 높게 보고되는 것을 알 수 있었다.

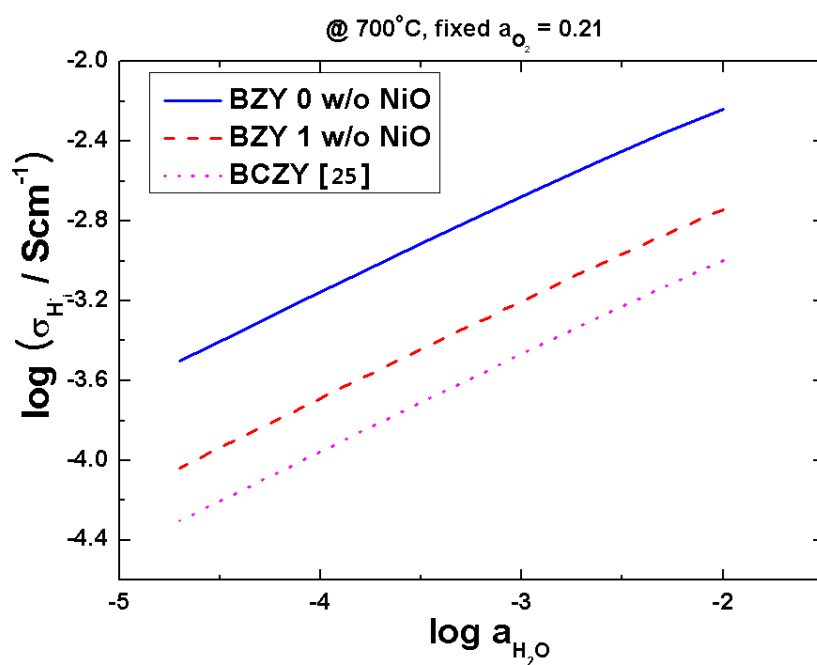


Fig. 5.4.4 Protonic conductivities of BZY + 0 w/o NiO, BZY + 1 w/o NiO, BCZY [25].

## 5.5 열린회로 기전력에 대한 연구

### 5.5.1 열린회로 기전력의 경로-시간 의존성에 대한 고찰

전하 나뉠름중 이온이 두 개 이상의 다(多)성분계에서 두 개의 화학 포텐셜, 즉 구동력이 가해질 때 열린 회로 기전력의 특성을 분석해 보고, 2. 문헌 연구에서 설명하였던 최근 논문 [19] 의 결과를 실험적으로 확인하는 것이 이 실험의 주요 목적이다. 따라서 실험에 사용한 수소 이온 전도체는 논문과 같이  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ 이고 실험 온도 역시  $700^\circ\text{C}$ 에서 진행하였으며 추가로  $615^\circ\text{C}$ 에서 실험하여 결과를 한번 더 확인하고자 하였다. 먼저  $700^\circ\text{C}$ 에서 열린 회로 기전력의 경로 의존성을 알아보기 위한 실험으로 3. 실험방법에서 [실험 2]로 명명한 실험 2 에 대한 결과를 Fig. 4.4.1에서 보면, 경로 1 (Fig 4.4.1b)은 먼저 Working 전극의 열역학적 조건을 ①에서 ②로 바꾸주고 열린 회로 기전력  $U_{21}$ 을 측정한 후 Reference 전극의 상태를 ②로 바꾸주고 Working 전극의 상태를 ③으로 바꿔 열린 회로 기전력  $U_{32}$ 를 측정하여 두 기전력을 더하여 최종 기전력을 얻었다. 열린 회로 기전력의 아래첨자는 앞의 숫자가 working 전극의 상태를, 뒤의 숫자가 Reference 전극의 상태를 나타낸다. 따라서 경로 2도 경로 1과 마찬가지로  $U_{41}$ 을 측정한 후  $U_{34}$ 를 측정하여 두 값을 더하여 최종 기전력을 얻은 후, 경로 1과 경로 2에서 계산한 최종 기전력을 서로 비교함으로써 경로에 따른 열린 회로 기전력의 차이를 판단하게 된다. 열린 회로 기전력이 경로에 대한 의존성을 보이지 않을 경우, 두 경로에서의 최종 열린 회로 기전력은 서로 같은 값을 나타낼 것이다. 두 경로에서의 최종 열린 회로 기전력은 다음과 같았다.

$$\text{Path I} \quad U_{21} + U_{32} = (2.1 \pm 0.3) \text{mV} \quad (5.5.1)$$

$$\text{Path II} \quad U_{41} + U_{34} = (62.7 \pm 0.6) \text{mV} \quad (5.5.2)$$

두 최종 열린 회로 기전력은 경로 1과 경로 2에서 크게 다른 값인 약 2mV 와 60mV 를 나타냈다. 즉 2. 문헌연구에서 유도하였던 식

$$U = \frac{RT}{4F} \int_{p'_{O_2}}^{p''_{O_2}} t_{ion} d \ln p_{O_2} - \frac{RT}{2F} \int_{p'_{H_2O}}^{p''_{H_2O}} t_{H^+} d \ln p_{H_2O} \quad (2.1.20)$$

이 더 이상 유효하지 않음을 볼 수 있었다. 추가적으로 열린 회로 기전력의 시간 의존성을 보기 위한 실험인, (3.실험방법에서 [실험 1]이라 명명한) 실험 1에 대해서도 그 결과를 확인해 볼 필요가 있었다. 실험 1의 경로 1에서는 Reference 전극의 상태를 ①로 고정한 후 Working 전극의 상태를 ②에서 ③으로 변화시켜준 후  $U_{31}$ 을 측정한다. 마찬가지로 경로 2에서는 Reference 상태를 ①로 고정시켜준 후 Working 전극의 상태를 ④에서 ③으로 변화시켜준 후  $U_{31}$ 을 측정한다. 실험 1에서는 경로 3을 추가하여 Working 전극의 상태를 ①에서 ③으로 바로 바꿔주는, 즉 수증기 분압과 산소 분압을 동시에 바꿔주는 실험을 추가하였다. 이는 어떤 경로를 택하더라도 시간이 지난 후 열린 회로 기전력을 동일할 것이라는 예상을 더욱 확고히 증명하기 위함이다. 이 때 열린 회로 기전력은 충분히 안정화하여 정상상태에 도달하였을 때의 값을 측정했으며 이렇게 세 경로에서 나온  $U_{31}$ 을 비교함으로써 열린 회로 기전력의 시간 의존성을 확인하는 것이다. 실험 1에 따른 경로 1,2,3에 대한 결과를 Fig 4.4.2에 나타낸 바 있으며, 경로 1,2,3,에서의 최종 열린 회로 기전력  $U_{31}$ 은 다음과 같다.

$$\text{Path I} \quad U_{31} = (34.7 \pm 0.3) \text{ mV} \quad (5.5.3)$$

$$\text{Path II} \quad U_{31} = (33.38 \pm 0.17) \text{ mV} \quad (5.5.4)$$

$$\text{Path III} \quad U_{31} = (34.7 \pm 0.2) \text{ mV} \quad (5.5.5)$$

세 경로에서의 열린 회로 기전력은 앞선 실험 2에서의 결과와 판이하게 모두 같은 값을 나타내었다. 즉 실험 2의 결과로부터 열린 회로 기전력이 경로에 따라 달라지는 것을 실험적으로 검증할 수 있었으며, 실험 1의 결과로부터 경로가 달라 지더라도, 시간이 지나면 결국 하나의 경로를 택하게 되는 Fig. 2.6.3의 시뮬레이션 결과[19]를 뒷받침 할 수 있는 실험 결과를 얻었다. 이에 대한 내용을 확실히 검증코자, 추가적인 온도인 615°C 에서 동일한 실험 방법 1,2와 동일한 경로 1,2,3을 적용하여 실험하였다. 실험 결과는 실험 2에 대하여 Fig. 4.4.3 실험 1에 대하여 Fig. 4.4.4에

나타내었다. 각 실험에서의 최종 열린 회로 기전력은 실험 2에 대하여,

$$\text{Path I} \quad U_{21}+U_{32}= -(19.68\pm0.17)\text{mV} \quad (5.5.6)$$

$$\text{Path II} \quad U_{41}+U_{34}= (52.1\pm0.5)\text{mV} \quad (5.5.7)$$

이었고, 실험1에 대하여,

$$\text{Path I} \quad U_{31}= (10.8\pm0.2) \text{ mV} \quad (5.5.8)$$

$$\text{Path II} \quad U_{31}= (9.7\pm0.2) \text{ mV} \quad (5.5.9)$$

$$\text{Path III} \quad U_{31}= (9.62\pm0.14) \text{ mV} \quad (5.5.10)$$

이었다. 즉, 615°C의 실험 결과에 대하여도 700°C의 실험 결과가 의미하는 것과 같은 결과를 얻었다. 특히 615°C의 실험 결과에서 주목할만한 점은, 실험 2에 대한 최종 열린 회로 기전력 값이 경로 1과 2에 대하여 서로 부호마저 다른 값으로 나타났다는 것이다. 시뮬레이션 결과 [19]인 Fig. 2.1.16의 Case C에서도 이와 같이 경로에 따라 열린 회로 기전력의 부호가 반대로 나오는 경우를 볼 수 있었는데, 이에 대해 실험적으로도 확인할 수가 있었던 것이다. 위의 실험들을 정리하면, 경로 의존성을 확인한 실험인 실험 2의 경로 1과 2는, 시간에 따라 적분 경로가 바뀌지 않으므로 그대로 경로 1과 2로 생각하고, 시간 의존성을 확인한 실험인 실험 1의 경로 1,2,3은 시간에 따라 하나의 적분 경로를 택하게 되므로, 결국 하나의 경로로 생각할 수 있다. 이를 경로 3으로 지정하여 총 정리하여 Fig. 5.5.1에 나타내었다. 두 온도 모두, 각각의 경로에 따라 얻어지는 열린 회로 기전력이 다르다. 즉, 다중 시스템 (Multinary system)에서 전하 나르개 이온이 두 개 이상일 때, 열린 회로 기전력은 경로와 시간에 의존하는 함수라는 것을, 수소 이온 전도체인  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ 를 통해서 실험적으로 논증하였다.

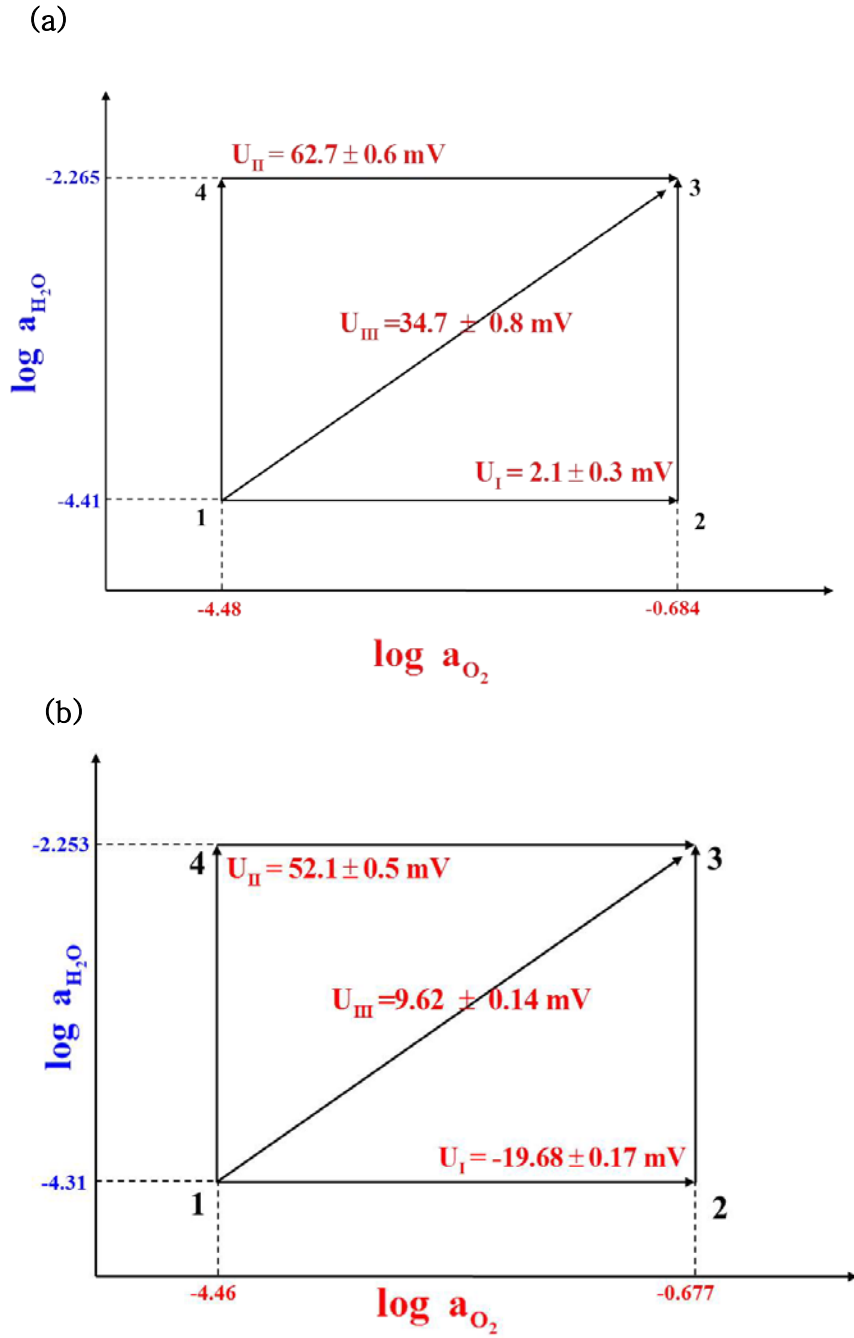


Fig. 5.5.1 Open-circuit voltage measurement results at 700°C  
(a) 615°C (b).

### 5.5.2 이(二)성분계에서의 열린 회로 기전력

삼(三)성분계, 전하 나르개 이온이 두 가지 일 때 열린 회로 기전력에 경로와, 시간에 대한 의존성을 앞 장에서, 수소 이온 전도체를 이용한 농도차 전지 실험을 통해 잘 논증하여 볼 수 있었다. 그렇다면 전하 나르개 이온이 하나일 경우에는 열린 회로 기전력이 과연 어떠한 의존성을 나타내는가에 대하여 알아볼 필요가 있다. 본 장에서는 우수한 산소 이온 전도체로 알려진 8 mol% Y-stabilized Zirconia (이하 8YSZ) 를 이용하여, 농도차 전지를 구성하고, 수소 이온 전도체의 실험 1,2와 같은 경로를 지정하여 실험을 진행 하였다. 즉 이성분계이며, 전하 나르개 이온이 하나인 경우에 대한 실험 결과를 앞선 삼성분계이며, 전하 나르개 이온이 두개인 경우와 함께 비교하여 열린 회로 기전력에 대해 좀 더 고찰하여 보고자 한다. 먼저 실험 앞의 순서와 마찬가지로 실험 2와 1에 대한 결과를 Fig 4.4.6과 Fig. 4.4.7에 도시하였다. 시간 의존성을 보기 위한 실험인 실험 1에서는 경로 1,2,3에 대하여 모두 같은 값을 나타냄을 이미 밝힌 바 있기 때문에, 경로 3에 대한 실험만을 진행하였다. 8YSZ의 최종 열린 회로 기전력을 정리하면 다음과 같다.

#### 실험 2

$$\text{Path I} \quad U_{21}+U_{32} = (218.4 \pm 0.5) \text{mV} \quad (5.5.11)$$

$$\text{Path II} \quad U_{41}+U_{34} = (218.5 \pm 0.5) \text{mV} \quad (5.5.12)$$

#### 실험 1

$$\text{Path III} \quad U_{31} = (217.9 \pm 0.5) \text{ mV} \quad (5.5.13)$$

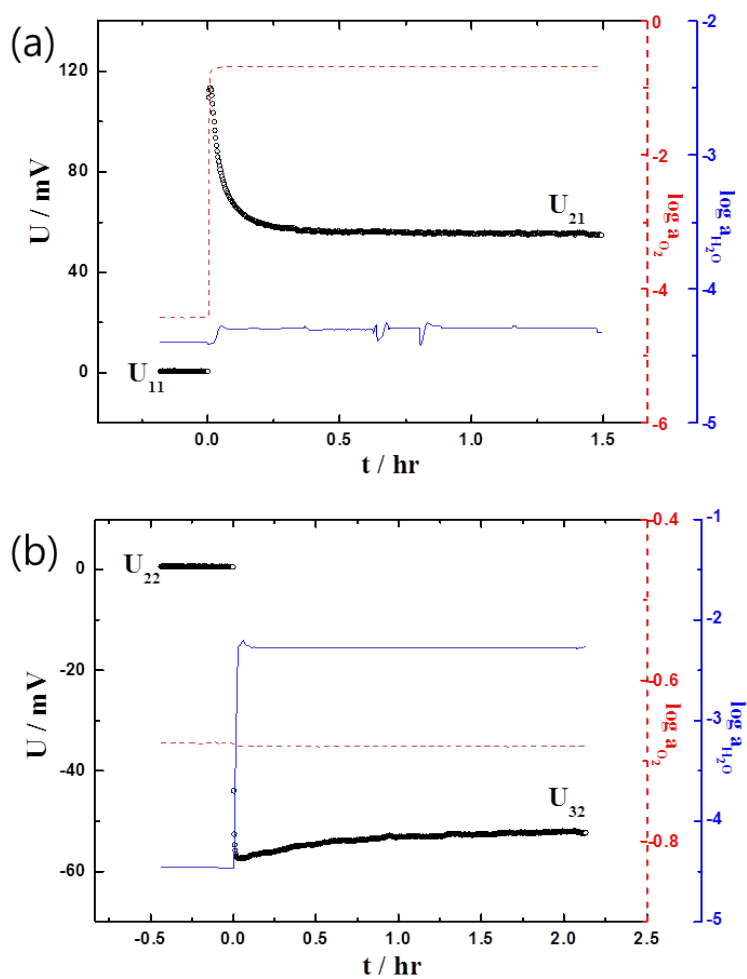
즉, 모든 경로에 대하여 8YSZ의 최종 열린 회로 기전력은 모두 에러를 고려하였을 때 일치하는 결과를 나타내었다. 이는 앞서 전하 나르개 이온이 두 개인 수소 이온 전도체와, 전혀 다른 결과이며, 이러한 경우, 열린 회로 기전력은 경로와 시간에 무관하다는 결론을 도출할 수 있었다. 또한, 8YSZ의 경우, 수소 이온 전도체와 다르게 구동력인 산소 분압 또는 수증기 분압을 변화 시켰을 때, 시간에 따라 감소하는 거동이 나타나지 않고, 구동력에 대해 즉각적으로



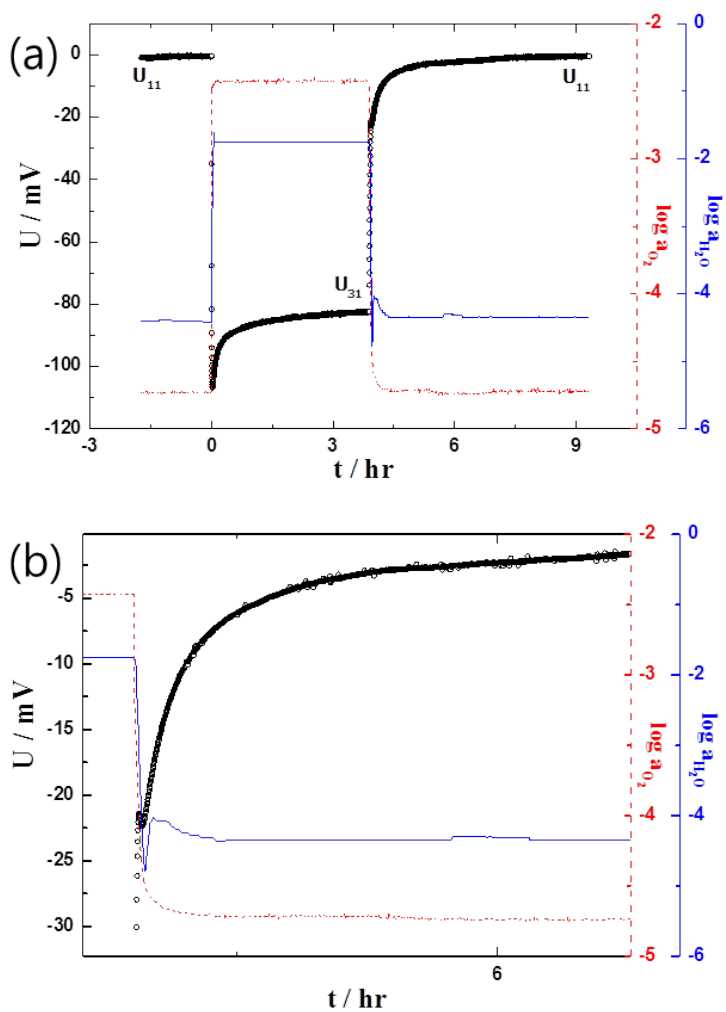
반응하였다. 이에 대하여는 다음 장에서 전하 나르개 이온이 두 개인 수소 이온 전도체와, 전하 나르개 이온이 한 개인 8YSZ의 시간에 따른 열린 회로 기전력의 감쇠거동을 비교하여 보고, 이에 대한 또 다른 문헌과 함께 비교하여 보고자 한다.

### 5.5.3 열린 회로 기전력의 시간에 따른 감쇠거동

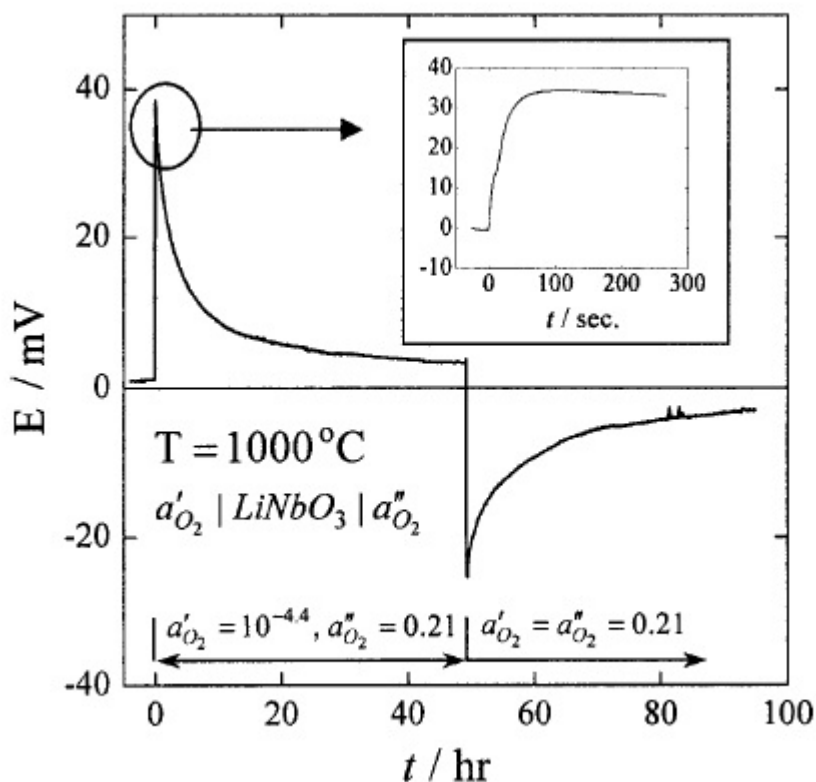
열린 회로 기전력은 전하 나뉠종의 화학 포텐셜이 양 전극에서 결정되면, 시편 안에서의 화학 포텐셜 분포가 어떠한 하나의 값을 나타내는 함수이다[19]. 즉 열린 회로 기전력은 화학 포텐셜의 차이에 의해 생기는 기전력이고, 계 안에서의 위치에 무관한 함수이기 때문에 역시 시간에 따라 감쇠하는 거동은 나타나지 않을 것이라고 예상된다. 하지만 수소 이온 전도체를 이용하여, 여러 경로를 지정하여 열린 회로 기전력을 측정하여 본 결과, 수증기 분압을 고정시키고 산소 분압을 바꿔 주면, 또는 산소 분압을 고정시킨 후 수증기 분압을 바꿔주면, 열린 회로 기전력이 최대값 또는 최소 값을 보인 후, 서서히 감쇠하여 어떠한 평형 값을 찾아가는 것을 관찰하였다. 이에 대해 Fig. 5.5.2에 대표적인 경우를 나타내었다. 또한 이 뿐만 아니라, 화학 포텐셜 차이를 없애 준 경우, 즉 열린 회로 기전력의 구동력을 갑작스럽게 제거한 경우에도 열린 회로 기전력은 곧바로 0이 되지 않고 서서히 0을 향해 감쇠하는 거동을 보였다. 이에 대한 결과는 Fig. 5.5.3에 나타내었다. 모든 실험 결과에서 산소 분압 또는 수증기 분압이 변화하는 시간은 열린 회로 기전력이 변화하는 시간보다 훨씬 빨라 상대적으로 단계적인 변화(Step by Step)를 거쳤다고 가정할 수 있다. 따라서 시간에 따라 감쇠하는 열린 회로 기전력의 거동이 산소 분압 또는 수증기 분압의 변화가 느리기 때문에 일어나는 인위적 오해(Artifact)는 아니라고 판단할 수 있다. 한편 전하 나르개 이온이 한 개인 8YSZ에 대해서는 모든 실험에서, 열린 회로 기전력이 구동력에 즉각 반응하여, Fig. 4.4.7과 같이 시간에 따른 감쇠거동은 보이지 않았다. 이와 같이 열린 회로 기전력이 시간에 따라 감쇠하는 거동을 보였던 경우는, 또 다른 문헌[37]에서 찾아볼 수 있었는데, 이 문헌에서는  $\text{LiNbO}_3$  를 이용하여 산소 분압, 즉 열린 회로 기전력의 구동력을 갑작스럽게 가하거나 없애준 경우, 이와 같이 시간에 따라 감쇠하는 거동을 볼 수 있었다. 이에 대해 Fig. 5.5.4에 나타내었는데, 수소 이온 전도체의 열린 회로 기전력이 감쇠하는 거동과 매우 비슷한 거동임을 볼 수 있다. 이에 대한 해석은 다음과 같이 이루어졌다[37]. 먼저 열린 회로 기전력의 식을 다음과 같이



**Fig. 5.5.2** Decays of open-cell voltage vs. time, when the chemical potential gradient of oxygen imposed (a), when the chemical potential gradient of  $H_2O$  imposed (b).



**Fig. 5.5.3** Decays of open-cell voltage vs. time, overall procedure (a), especially exploded view when the chemical potential gradients removed (b).



**Fig. 5.5.4** Open-cell voltage  $E$  vs. time of the galvanic cell,  $a'_{\text{O}_2} | \text{LiNbO}_3 | a''_{\text{O}_2} (=0.21)$ .  $a'_{\text{O}_2}$  was initially 0.21, then suddenly lowered to  $a'_{\text{O}_2} = 10^{-4.4}$  at  $t=0$  and finally back to  $a'_{\text{O}_2} = 0.21$  at  $t=50\text{h}$ . The inset shows the temporal variation of  $E$  from the moment of lowering  $a'_{\text{O}_2}$  in a finer time scale.[37]

정리하였다.

$$E = -\frac{\Delta\eta_{el}}{F} = \frac{1}{F} \int_{\mu_o}^{\mu_o'} \frac{t_{ion}}{2} d\mu_o - \frac{1}{F} \int (t_{Li} - \frac{t_{Nb}}{5}) d\mu_{LiO_{0.5}} \quad (4.4.14)$$

이성분계에서는 오른쪽 항의 두번째 적분을 무시할 수 있게 되지만,  $\text{LiNbO}_3$ 와 같은 삼성분계에서는 산소 분압을 바꿔주게 되면, 즉 산소의 화학 포텐셜 물매를 가해주는 순간부터 가장 활발히 움직이는 성분인 Li이 unmix 되기 시작하고, 이 때문에 열린 회로 기전력이 항상 계산값보다 작게 보고되는 것으로 해석하였다 [37]. 본 실험에서도 이와 같이 시간에 따라 감소거동하는 열린 회로 기전력에 대해서, 수소 이온의 존재로 해석을 할 수 있을 것이다. 수소 이온 전도체에 산소의 화학 포텐셜 물매를 가해주면, 그에 따른 열린 회로 기전력의 차이가 생길 것이고, 수소 이온이 이를 상쇄해주는 방향으로 재분포가 일어나는 것이라 해석해 볼 수가 있다. 하지만 본 실험에서 비교하는 실험군이 혼합 전도체인 수소 이온 전도체와 전해질로 알려진 8YSZ를 비교하였기 때문에, 전하 나르개가 한 개인 혼합 전도체를 이용하여 실험 결과를 비교하여 보는 것이 좀 더 확실히 해석을 뒷받침해주는 결과가 될 것이라 생각한다.

#### 5.5.4 열린 회로 기전력을 통한 수소 이온의 나름수 계산

앞서  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ 의 농도차 전지 실험을 통하여, 수소 이온 전도체와 같이 전하 나르개 이온이 두 개 이상인 경우에 두 개 이상의 화학 포텐셜 물매가 걸려있다면, 열린 회로 기전력을 통해 전하 나름종의 나름수를 분리하는 것이 매우 어려운 일이라는 결론을 얻었다. 따라서 본 실험은 선행 연구 [20]의 방법과 같이 산소 분압은 고정된 상태에서, 열린 회로 기전력을 수증기 분압에 대하여 측정한 후 수소 이온의 나름수를 계산하여 보고자 한다. 또한 농도차 전지 방법을 통하여 구한 수소 이온의 전기 전도도와, 앞서 전체 전기 전도도를 통하여 얻은 수소 이온 전도도를 비교함으로써, 즉, 두 개의 독립적인 방법의 결과를 비교하여, 앞선 결과의 신뢰성을 확보하는 것도 본 실험의 목적이다.

실험은 Fig. 4.5.1과 같이 고정된 산소 분압하에서 Reference 전극 부분의 수증기 분압을  $0^\circ\text{C}$  물에 포화 시킨 수증기 분압으로 고정시키고 난 후, Working 전극 부분의 수증기 분압은 항온조를 이용하여 약  $20^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 의 물 온도를 맞춰 그에 해당하는 수증기 분압이 되도록 조절하였다. 고정된 산소 분압은 총 3개였으며 이를 Polynomial fit 하여 열린 회로 기전력을 측정한 수증기 분압에 대한 함수로 구하였다. 그 결과는 Fig 5.5.5와 같다. 이렇게 구한 함수를  $\ln a_{\text{H}_2\text{O}}$ 에 대하여 미분하면, 식 (2.1.23)의 우변에 있는 미분항을 구할 수가 있고,

$$t_{\text{H}^+} = -\frac{2F}{RT} \left( \frac{\partial U}{\partial \ln a''_{\text{H}_2\text{O}}} \right)_{a'_{\text{H}_2\text{O}}, a'_{\text{O}_2} = a''_{\text{O}_2} (\nabla \mu_{\text{O}} = 0)} \quad (2.1.23)$$

이를 대입하여 측정한 수증기 분압 범위 안에서의 수소 이온의 나름수를 계산할 수 있었다. 이를 평형 전기 전도도로부터 구한 수소 이온 나름수와 비교를 하여 서로 일치함을 확인한다면, 두 독립적인 방법을 통해 얻은 상수 및 결론들의 신뢰성을 확보할 수 있는 것이라 판단하였다. 열린 회로 기전력의 측정은 세 개의 산소 분압에 대하여 이루어졌으며, 각 산소 분압에서, 수증기 분압에 대한 수소 이온 나름수는 Fig. 5.5.6에 나타내었다.

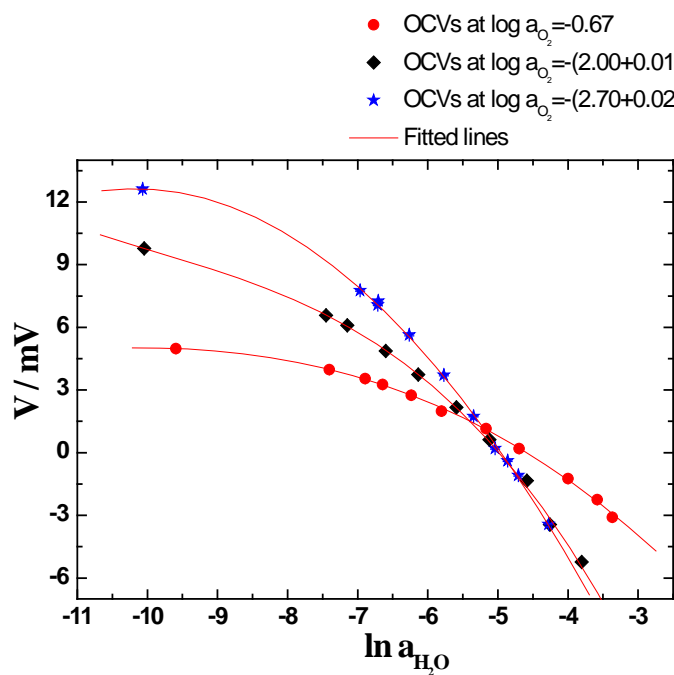
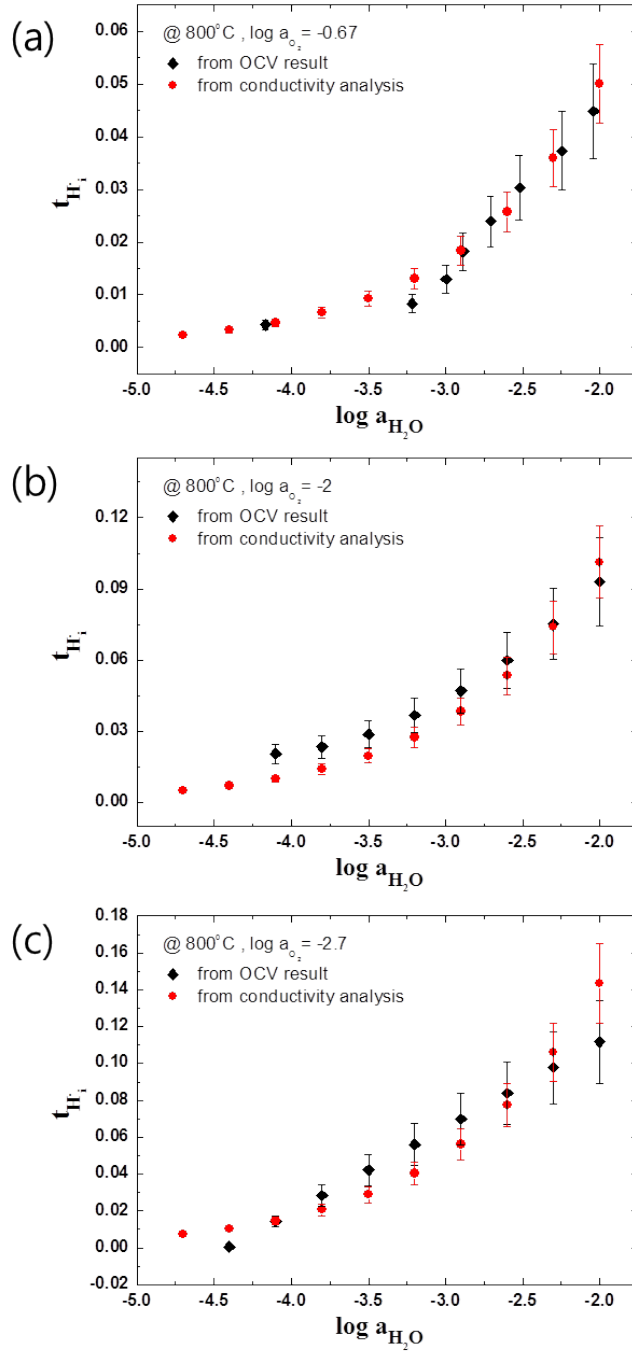


Fig. 5.5.5 Open-cell voltages vs.  $\ln a_{H_2O}$  at 3 fixed  $a_{O_2}$ . The solid lines indicate polynomial fit lines.





**Fig. 5.5.6** Comparison of proton transference numbers by means of OCV measurement and Conductivity analysis. (a)  $\log a_{\text{O}_2} = -0.67$  (b)  $\log a_{\text{O}_2} = -2.01 \pm 0.01$  (c)  $\log a_{\text{O}_2} = -2.70 \pm 0.01$  at  $800^{\circ}\text{C}$ .

평형 전기 전도도 분석으로부터 구한 수소 이온 나뭇수와 열린 회로 기전력을 통해 구한 수소 이온 나뭇수는, 세 가지 서로 다른 산소 분압에서, 모두 에러 바를 고려하였을 때 일치하는 결과를 얻을 수 있었다. 따라서 두 가지 독립적인 방법으로 결정된 수소 이온 나뭇수가 서로 일치함을 보임으로써, 두 가지 방법에 대한 신뢰성을 확보할 수 있었고, 앞서 논의한 결론을 한번 더 확고히 할 수 있었다.

## 6. 요약 및 결론

본 연구에서는 페로브스카이트계 수소 이온 전도성 산화물인  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 의 물성을 연구함으로써,  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 의 여러 응용에 장애가 되고 있는 몇가지 문제점들에 대해 도움이 되고자 하였다. 또한 수소 이온 전도체와 같이 전하 나르개 이온이 둘 이상의 계에서 열린 회로 기전력의 특성에 대한 연구를 함으로써, 서론에서 제시하였던, 열린 회로 기전력의 경로 및 시간 의존성에 대한 이론을 실험적으로 증명하고자 하였다. 그에 따른 결과는 다음과 같다. 먼저  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 의 결합 구조를 분석하였다. 결합 구조를 정량적으로 분석하기 위해서 필요한 수화 반응 평형 상수는 각 연구자들마다 편차가 보일 뿐 아니라, 온도에 대해 기울기가 변하는 이상 거동을 보이고 있다. 이에 대해서 연구자들이 사용한 방법, 즉, TGA를 이용하기 위해 사용한 가정에 대해 의문을 가지고, 평형 전기 전도도를 수소 분압과 산소 분압에 대해 측정한 후 이를 적절한 식을 세워 각 물질 상수를 구하였다. 결과 각 나르개들의 이동도 및 농도를 구할 수 있었으며, 이를 문헌값과 비교한 결과, 수화 반응 평형 상수의 경우, 본 실험에서 구한 값이 문헌값보다 약 3~7배가량 더 크게 나타났다. 이는 곧 수화 반응 시, 정공의 영향에 의해서 수소가 산소보다 더 많이 들어간다는 연구 결과와 일치한다. 또한 수화 반응 엔탈피를 비교해보았을 때, 다른 연구자들이 고온에서 구한 수화 반응 엔탈피와 비슷한 값을 가지는 것으로 보아, 추가적인 실험을 통해서 정공의 영향이 고온에서 더 커지는지, 저온에서 더 커지는지에 대해 연구할 필요성이 있다. 따라서, 결합 구조 분석에 대해서는 전체 전기 전도도를 측정하여  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 의 결합 구조에 대해서 정량적으로 계산할 수 있었고, 본 실험에서 구한 상수와, TGA를 이용하여 구한 상수들간의 차이에서부터, 수화 반응시, 수소와 산소가 정량비로 시편 내부로 들어가지 않는다고 결론을 내릴 수 있었다.

또한 반응 속도론적 물성을 선행 연구에서 밝힌 수화 반응 기구인 ‘Two -fold non-monotonic relaxation behavior via decoupled chemical diffusions of H and O’ 라 명명한 반응 기구를 이용하여 분석을 하였다. 수화 반응시,  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 의 전기 전도도 안정화 거동은 수소와 산소가 서로 다른 안정화 시간을 가지고 안정화

한다. 이를 NLLS fitting하여 수소와 산소의 화학 확산 계수를 주어진 산소 및 수증기 분압하에서 정량적으로 계산하였다. 또한 환원 분위기에서 수화 반응에 따른 전기 전도도의 안정화 곡선이 단조 곡선임을 확인하였고, 이를 적절한 확산 방정식을 통해 정량적으로 분석하였다. 결과, 환원 분위기에서는 정공의 전도도가 감소함으로 인해 수소와 산소가 서로 같은 화학 확산 계수, 즉 하나의 안정화 시간을 가지고 확산하는 것을 확인하였다. 이는 이론적으로 계산한 화학 확산 계수의 수렴 결과와도 일치함으로써,  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  수화 반응 기구에 대한 이해를 한층 넓힐 수 있었다.

또한 난(難) 소결성으로 잘 알려진  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  를 선행 연구에서 소결 조제 NiO를 이용하여 치밀한 소결체를 만든 바 있는데 이를 함께 분석함으로써, 소결 조제가 미치는 영향에 대해서 함께 분석하였다. 소결 조제는 수소 이온 전도도를 약 3배 정도 감소시키는 것으로 분석되었으며, 반응 속도론적인 측면에서는 수소의 화학 확산 계수는 약 3~5배 가량 감소되었다. 또한, 수소 이온 나름수를 등고선으로 비교하여, 소결 조제가 이온나름수가 ~1이 되는 전해질 영역의 감소시킴을 확인하였다. 이에 대해서 다른 소결 조제를 연구한 연구자의 연구 결과를 인용하고, 본 실험의 임피던스 결과를 뒷받침하여 소결 조제가 입자내부로 침투하여 B자리의 양이온을 치환함으로써, 반개로 작용할 뿐 아니라, A자리 양이온 빈자리를 생성하기 때문에, 수소 이온의 Trap으로 작용하는 것으로 결론지었다. 한편, 수소 이온 전도도는 소결 조제에 의해 약 3배 가량이 감소하였지만, 다른 수소 이온 전도체에 비하여 약 2배 정도 높았기 때문에 소결 조제를 사용하여 1500°C로 소결 온도를 낮춘 것이 의미있고, 여러 응용 분야에 쓰일 수 있는 큰 장점을 가질 수 있을 것이라 판단하였다.

수소 이온 전도체와 같은 다(多)성분계 산화물에서 열린 회로 기전력의 경로 의존성에 대한 논문을 연구하고, 이에 대해서  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ 를 이용한 농도차 전지 실험으로부터 이론을 실험적으로 증명할 수 있었다. 따라서 수소 이온 전도체의 수소 이온 나름수를 평가하기 위해서 습관적으로 사용되었던 열린 회로 기전력의 방정식은 더 이상 유효하지 않다는 것을 알 수 있었으며 이러한 문제를 피하여 열린 회로 기전력을 통해  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 의

수소 이온 나뉠수를 계산하여 보고, 이를 전기 전도도로부터 구한 값과 비교함으로써, 두 방법의 신뢰성을 확보할 수 있었다.

## 7. 참고문헌

- [1] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida and N. Maeda, "Proton conduction in Sintered Oxides and Its Application to Steam Electrolysis for Hydrogen Production," *Solid State Ionics*, **3-4**, 359-363 (1981)
- [2] T. Norby, "EMF method determination of conductivity contributions from protons and other foreign ions in oxides," *Solid State Ionics*, **28-30**, 1586-1591 (1988)
- [3] F. Krug, T. Schober, T. Springer, "In situ measurements of the water uptake in Yb doped  $\text{SrCeO}_3$ ," *Solid State Ionics*, **81**, 111-118 (1995)
- [4] K.D. Kreuer, "Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides," *Solid State Ionics*, **125**, 285-302 (1999)
- [5] K.D. Kreuer, St. Adams, W. Munch, A. Fuchs, U. Klock, J. Maier, "Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications," *Solid State Ionics*, **145**, 295-306 (2001)
- [6] K. D. Kreuer, "Proton-conducting oxides," *Annu. Rev. Mater. Res.*, **33**, 333-359 (2003)
- [7] P. Babilo, S.M. Haile, "Enhanced Sintering of Yttrium-doped barium Zirconate by Addition of  $\text{ZnO}$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 2362-2368 (2005)
- [8] T. Schober, H. G. Bohn, "Water vapor solubility and electrochemical characterization of the high temperature proton conductor  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ ," *Solid State Ionics*, **127**, 351-360 (2000)
- [9] K.D. Kreuer, E. Schijnher, J. Maier, "Proton and oxygen diffusion in  $\text{BaCeO}_3$  based compounds: A combined thermal gravimetric analysis and conductivity study," *Solid State Ionics*, **70-71**, 278-284 (1994)
- [10] H.-I. Yoo, J.-I. Yeon, and J.-K. Kim, "Mass relaxation vs. electrical conductivity relaxation of a proton conducting oxide

upon hydration and dehydration,” *Solid State Ionics*, **180**, 1443–1447 (2009)

[11] H.-I. Yoo, J.-Y. Yoon, J.-S. Ha, C.-E. Lee, “Hydration and oxidation kinetics of a proton conductor oxide,  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{2.975}$ ,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 974–982 (2008)

[12] H.-I. Yoo, J.-K. Kim, C.-E. Lee, “Electrical conductivity relaxations and chemical diffusivities of  $\text{BaCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{2.975}$  upon hydration and oxidation,” *J. Electrochem. Soc.*, **156**, B55–B73 (2009)

[13] J.-I. Yeon, H.-I. Yoo, “Hydration kinetics of proton-conducting zirconates upon a change of temperature in wet atmospheressi,” *Solid State Ionics*, **181**, 1323–1327 (2010)

[14] Y. Yamazaki, P. Babilo, S.M. Haile, “Defect Chemistry of Yttrium-Doped Barium Zirconate: A Thermodynamic Analysis of Water Uptake,” *Chem. Mater.*, **20**, 6352–6357 (2008)

[15] H.-I. Ji, B.-K. Kim, J.H. Yu, S.-M. Choi, H.-R. Kim, J.-W. Son, H.-W. Lee, J.-H. Lee, “Three dimensional representations of partial ionic and electronic conductivity based on defect structure analysis of  $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ ,” *Solid State Ionics*, **203**, 9–17 (2011)

[16] Y. Yamazaki, C.-K Yang, S.M. Haile, “Unraveling the defect chemistry and proton uptake of yttrium doped barium zirconate,” *Scripta Mater.*, **65**, 102–107 (2011)

[17] J.-I. Yeon, “Hydration Mechanism and Electrical Properties of Proton Conducting  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ,” MS. Thesis, Seoul National University, Korea, 2010

[18] C. Wagner, “Beitrag zur theorie des Anlaufvorgangs,” *Z. Phys. Chem.*, **B21**, 25 (1933)

[19] H.-I. Yoo, M. Martin, “On the path-dependence of the open-cell voltage of a galvanic cell involving a ternary or multinary compound with multiple mobile ionic species under multiple chemical potential gradients,” *Phys. Chem. Chem.*

Phys., **12**, 14699–14705 (2010)

[20] J.-Y. Yoon, J.-I. Yeon, H.-I. Yoo, “Concentration–cell measurement of proton transference number of  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ ,” Solid State Ionics, **213**, 22–28 (2012)

[21] J.-S. Choi, D.-K. Lee, and H.-I. Yoo, “Defect structure and electrical partial conductivities of  $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_3$  proton conductor,” Journal of The Korean Ceramic Society, **37**, 271–279 (2000)

[22] J.-B. Choi, “Thermopower and Open Cell voltage of Proton Conducting  $\text{SrCe}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-x/2}$  ( $x=0.05$ ),” MS. Thesis, Seoul National University, Korea, 2005

[23] J.R. Frade, “Theoretical behavior of concentration cells based on  $\text{ABO}_3$  perovskite materials with protonic and oxygen ion conduction,” Solid State Ionics, **78**, 87–97 (1995)

[24] H.-D Baek, “Modeling of electrical conductivity in high temperature proton–conducting oxides,” **110**, 255–262 (1998)

[25] D.-K. Lim, C.-J. Park, M.-B. Choi, C.-N. Park, S.-J. Song, “Partial conductivities of mixed conducting  $\text{BaCe}_{0.65}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ ,” International Journal of Hydrogen energy, **35**, I0624–I0629 (2010)

[26] H. Rickert, <Electrochemistry of Solids>, Springer–Verlag Berlin Heidelberg New York 1982

[27] J. Crank, <The Mathematics of Diffusion>, Oxford Science Publications, Oxford, U.K., (1975)

[28] C.-R Song, “High–Temperature Transport Properties of  $\text{BaTiO}_3$ ,” Ph. D Thesis, Seoul National University, Korea, 1999

[29] J.-Y. Yoon, “Proton Transference Number and Chemical Diffusion Coefficient of Proton Conductor,” MS. Thesis, Seoul National University, Korea 2006

[30] T. Schober, W. Schilling, H. Wenzl, “Defect model of proton insertion into oxides,” Solid State Ionics, **86–88**, 653–658 (1996)

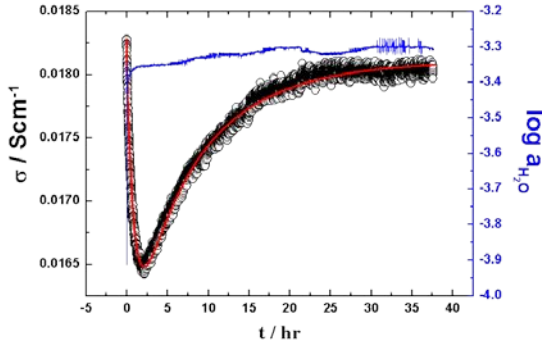
[31] M. Oishi, S. Akoshima, K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki, T. Kawada, “Defect structure analysis of B–site doped



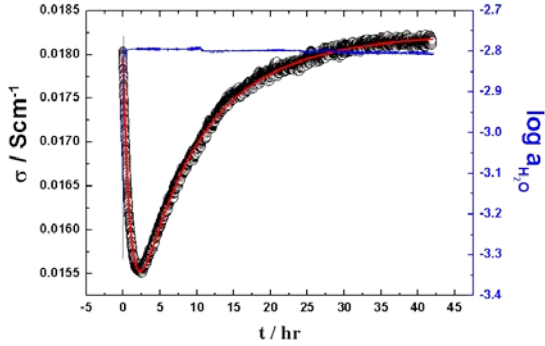
- perovskite-type proton conducting oxide  $\text{BaCeO}_3$ : Part 2 : The electrical conductivity and diffusion coefficient of  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,” Solid State Ionics, **179**, 2240–2247 (2008)
- [32] M. Oishi, S. Akoshima, K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki, T. Kawada, “Defect structure analysis of B-site doped perovskite-type proton conducting oxide  $\text{BaCeO}_3$  Part 1: The defect concentration of  $\text{BaCe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (M=Y and Yb),” Solid State Ionics, **180**, 127 (2009)
- [33] Y. Yamazaki, R. Hernandez-Sanchez, S.M. Haile, “High Total Proton Conductivity in Large-Grained Yttrium-Doped Barium Zirconate,” Chem. Mater., **21**, 2755–2762 (2009)
- [34] T. Norby, Y. Larring, “Concentration and transport of protons in oxides,” Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., **2**, 593–599 (1997)
- [35] J. Fleig, “The influence of non-ideal microstructures on the analysis of grain boundary impedances,” Solid State Ionics, **131**, 117–127 (2000)
- [36] J.-H. Park, R. N. Blumenthal, “Electronic Transport in 8 Mole Percent  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ ,” The Electrochemical Society, **136**, 2867 (1989)
- [37] H.-I. Yoo, “EMF behavior of oxygen concentration cells involving a ternary or higher oxide with mobile cations,” Solid State Ionics, **154–155**, 87–91 (2002)

# Appendix

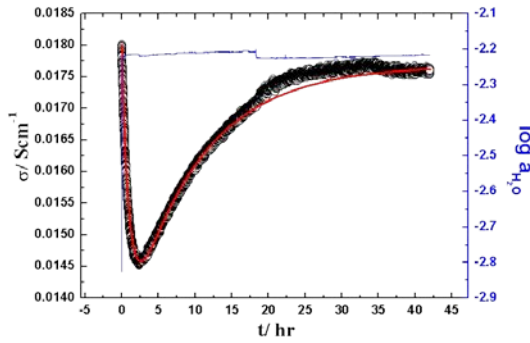
Conductivity relaxation of BZY + 1 w/o NiO ,@ 700°C ,  
 $\log a_{O_2} = -0.67$



	$\Delta \log a_{H_2O} : -3.9 \rightarrow -3.3$
$A_i$ (S / cm)	$(3.449 \pm 0.016) \times 10^{-2}$
$A_v$ (S / cm)	$(3.434 \pm 0.016) \times 10^{-2}$
$\tilde{D}_{Hl}$ / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$(2.2 \pm 0.8) \times 10^{-6}$
$\tilde{D}_{vl}$ / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$(2.72 \pm 0.09) \times 10^{-8}$
$k_{Hl}$ / cms <sup>-1</sup>	$(9.2 \pm 0.9) \times 10^{-6}$
$k_{vl}$ / cms <sup>-1</sup>	$(1.52 \pm 0.8) \times 10^{-6}$
$t_0$ / sec	$120 \pm 40$

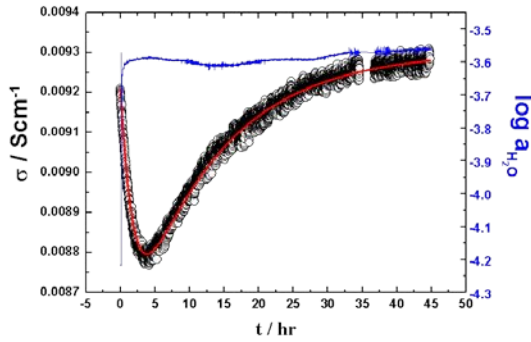


	$\Delta \log a_{H_2O} : -3.3 \rightarrow -2.8$
$A_i$ (S / cm)	$(6.869 \pm 0.018) \times 10^{-2}$
$A_v$ (S / cm)	$(6.890 \pm 0.018) \times 10^{-2}$
$\tilde{D}_{Hl}$ / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$(2.1 \pm 0.4) \times 10^{-6}$
$\tilde{D}_{vl}$ / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$(2.32 \pm 0.04) \times 10^{-8}$
$k_{Hl}$ / cms <sup>-1</sup>	$(9.2 \pm 0.3) \times 10^{-6}$
$k_{vl}$ / cms <sup>-1</sup>	$(1.59 \pm 0.5) \times 10^{-6}$
$t_0$ / sec	$100 \pm 30$

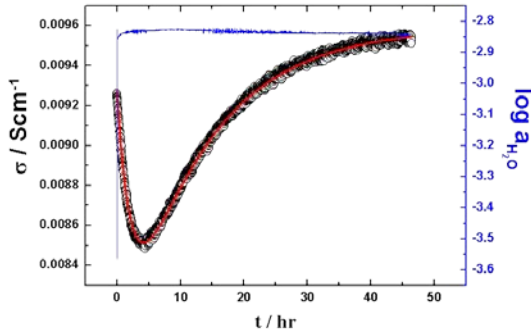


	$\Delta \log a_{H_2O} : -2.8 \rightarrow -2.2$
$A_i$ (S / cm)	$(3.82 \pm 0.02) \times 10^{-2}$
$A_v$ (S / cm)	$(3.82 \pm 0.02) \times 10^{-2}$
$\tilde{D}_{Hl}$ / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$(1.9 \pm 0.7) \times 10^{-6}$
$\tilde{D}_{vl}$ / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$(2.08 \pm 0.11) \times 10^{-8}$
$k_{Hl}$ / cms <sup>-1</sup>	$(1.1 \pm 0.4) \times 10^{-5}$
$k_{vl}$ / cms <sup>-1</sup>	$(1.23 \pm 0.5) \times 10^{-6}$
$t_0$ / sec	$120 \pm 30$

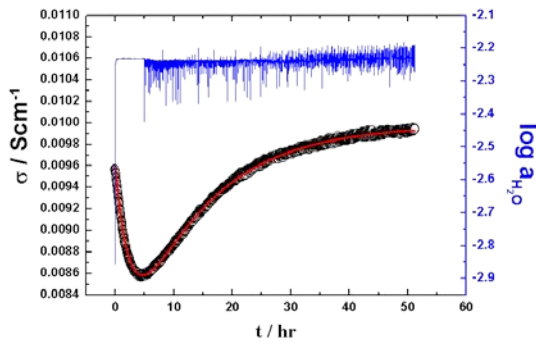
Conductivity relaxation of BZY + 1 w/o NiO ,@ 700°C ,  
 $\log a_{O_2} = -1.92$



	$\Delta \log a_{H_2O} : -4.21 \rightarrow -3.56$
$A_i \text{ (S / cm)}$	$(9.8 \pm 0.3) \times 10^{-4}$
$A_v \text{ (S / cm)}$	$(1.07 \pm 0.03) \times 10^{-3}$
$\tilde{D}_{H^+} / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$(1.3 \pm 0.9) \times 10^{-6}$
$\tilde{D}_{OH^-} / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$(5.15 \pm 0.19) \times 10^{-8}$
$k_{H^+} / \text{cms}^{-1}$	$(1.0 \pm 0.6) \times 10^{-5}$
$k_{vH} / \text{cms}^{-1}$	$(4.4 \pm 0.8) \times 10^{-6}$
$t_0 / \text{sec}$	$22 \pm 5$

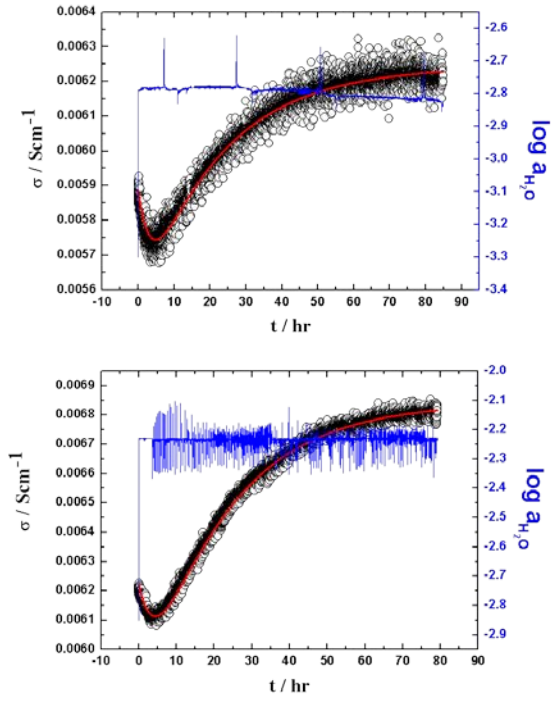


	$\Delta \log a_{H_2O} : -3.5 \rightarrow -2.8$
$A_i \text{ (S / cm)}$	$(3.117 \pm 0.009) \times 10^{-3}$
$A_v \text{ (S / cm)}$	$(3.450 \pm 0.008) \times 10^{-3}$
$\tilde{D}_{H^+} / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$(1.32 \pm 0.09) \times 10^{-6}$
$\tilde{D}_{OH^-} / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$(4.05 \pm 0.07) \times 10^{-8}$
$k_{H^+} / \text{cms}^{-1}$	$(1.2 \pm 0.6) \times 10^{-5}$
$k_{vH} / \text{cms}^{-1}$	$(6.3 \pm 0.2) \times 10^{-6}$
$t_0 / \text{sec}$	$123 \pm 7$



	$\Delta \log a_{H_2O} : -2.8 \rightarrow -2.2$
$A_i \text{ (S / cm)}$	$(6.94 \pm 0.03) \times 10^{-3}$
$A_v \text{ (S / cm)}$	$(7.350 \pm 0.03) \times 10^{-3}$
$\tilde{D}_{H^+} / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$(1.24 \pm 0.13) \times 10^{-6}$
$\tilde{D}_{OH^-} / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$(3.23 \pm 0.08) \times 10^{-8}$
$k_{H^+} / \text{cms}^{-1}$	$(1.22 \pm 0.16) \times 10^{-5}$
$k_{vH} / \text{cms}^{-1}$	$(3.67 \pm 0.07) \times 10^{-6}$
$t_0 / \text{sec}$	$35 \pm 8$

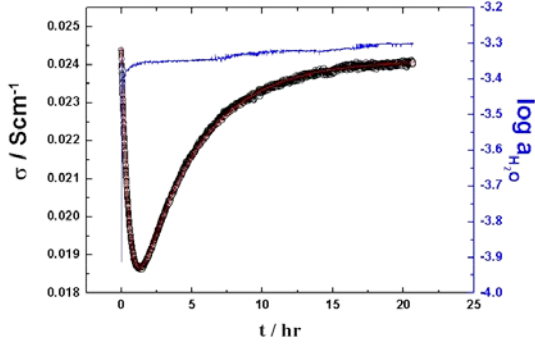
Conductivity relaxation of BZY + 1 w/o NiO ,@ 700°C ,  
 $\log a_{o_2} = -2.77$



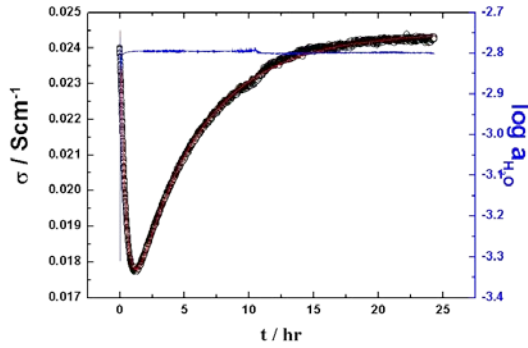
	$\Delta \log a_{H_2O} : -3.3 \rightarrow -2.8$
$A_i$ (S / cm)	$(6.05 \pm 0.05) \times 10^{-4}$
$A_r$ (S / cm)	$(9.50 \pm 0.04) \times 10^{-4}$
$\tilde{D}_{BH}$ / $cm^2 s^{-1}$	$(1.2 \pm 0.9) \times 10^{-6}$
$\tilde{D}_{vH}$ / $cm^2 s^{-1}$	$(4.36 \pm 0.02) \times 10^{-8}$
$k_{BH}$ / $cms^{-1}$	$(1.6 \pm 0.9) \times 10^{-5}$
$k_{vH}$ / $cms^{-1}$	$(9.7 \pm 0.2) \times 10^{-6}$
$t_0$ / sec	$230 \pm 15$

	$\Delta \log a_{H_2O} : -2.8 \rightarrow -2.2$
$A_i$ (S / cm)	$(1.082 \pm 0.016) \times 10^{-3}$
$A_r$ (S / cm)	$(1.708 \pm 0.016) \times 10^{-3}$
$\tilde{D}_{BH}$ / $cm^2 s^{-1}$	$(1.14 \pm 0.7) \times 10^{-6}$
$\tilde{D}_{vH}$ / $cm^2 s^{-1}$	$(4.260 \pm 0.012) \times 10^{-8}$
$k_{BH}$ / $cms^{-1}$	$(1.61 \pm 0.5) \times 10^{-5}$
$k_{vH}$ / $cms^{-1}$	$(9.48 \pm 0.12) \times 10^{-6}$
$t_0$ / sec	$320 \pm 40$

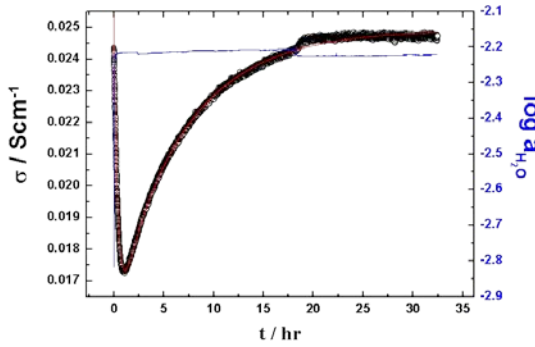
Conductivity relaxation of BZY + 0 w/o NiO ,@ 700°C ,  
 $\log a_{O_2} = -0.67$



	$\Delta \log a_{H_2O} : -3.9 \rightarrow -3.3$
$A_i$ (S / cm)	$(1.171 \pm 0.003) \times 10^{-2}$
$A_v$ (S / cm)	$(1.169 \pm 0.003) \times 10^{-2}$
$\tilde{D}_{Hl}$ / $cm^2 s^{-1}$	$(4.12 \pm 0.05) \times 10^{-6}$
$\tilde{D}_{vl}$ / $cm^2 s^{-1}$	$(5.33 \pm 0.07) \times 10^{-8}$
$k_{Hl}$ / $cms^{-1}$	$(1.92 \pm 0.4) \times 10^{-5}$
$k_{vl}$ / $cms^{-1}$	$(7.12 \pm 0.5) \times 10^{-6}$
$t_0$ / sec	$110 \pm 20$

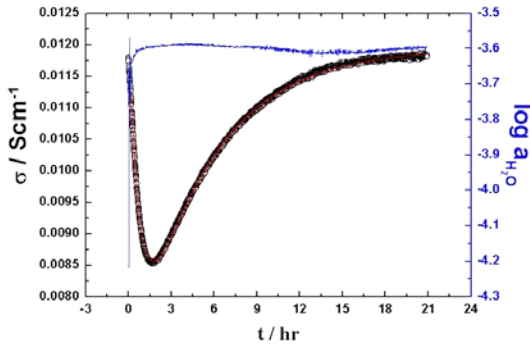


	$\Delta \log a_{H_2O} : -3.3 \rightarrow -2.8$
$A_i$ (S / cm)	$(1.4574 \pm 0.016) \times 10^{-2}$
$A_v$ (S / cm)	$(1.4648 \pm 0.015) \times 10^{-2}$
$\tilde{D}_{Hl}$ / $cm^2 s^{-1}$	$(3.92 \pm 0.7) \times 10^{-6}$
$\tilde{D}_{vl}$ / $cm^2 s^{-1}$	$(4.83 \pm 0.06) \times 10^{-8}$
$k_{Hl}$ / $cms^{-1}$	$(9.18 \pm 0.3) \times 10^{-6}$
$k_{vl}$ / $cms^{-1}$	$(7.79 \pm 0.5) \times 10^{-6}$
$t_0$ / sec	$51 \pm 9$

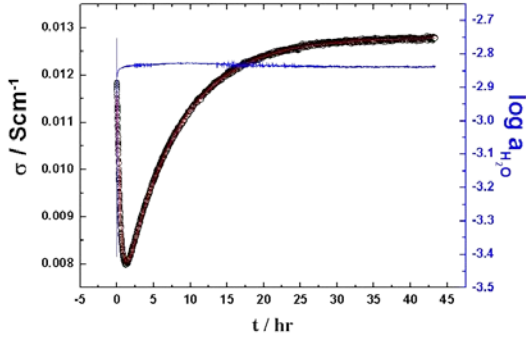


	$\Delta \log a_{H_2O} : -2.8 \rightarrow -2.2$
$A_i$ (S / cm)	$(1.1119 \pm 0.0010) \times 10^{-2}$
$A_v$ (S / cm)	$(1.1689 \pm 0.0009) \times 10^{-2}$
$\tilde{D}_{Hl}$ / $cm^2 s^{-1}$	$(3.79 \pm 0.5) \times 10^{-6}$
$\tilde{D}_{vl}$ / $cm^2 s^{-1}$	$(4.630 \pm 0.006) \times 10^{-8}$
$k_{Hl}$ / $cms^{-1}$	$(2.92 \pm 0.05) \times 10^{-5}$
$k_{vl}$ / $cms^{-1}$	$(9.62 \pm 0.02) \times 10^{-6}$
$t_0$ / sec	$12 \pm 2$

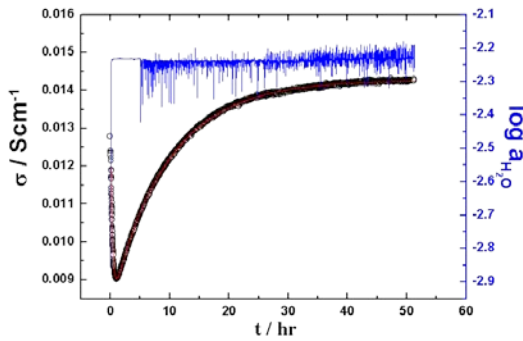
Conductivity relaxation of BZY + 0 w/o NiO ,@ 700°C ,  
 $\log a_{o_2} = -1.92$



	$\Delta \log a_{H_2O} : -4.21 \rightarrow -3.56$
$A_i$ (S / cm)	$(7.3 \pm 0.8) \times 10^{-3}$
$A_v$ (S / cm)	$(7.4 \pm 0.8) \times 10^{-3}$
$\tilde{D}_{H^+} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$(3.1 \pm 0.8) \times 10^{-6}$
$\tilde{D}_{OH^-} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$(6.84 \pm 0.15) \times 10^{-8}$
$k_H / \text{cms}^{-1}$	$(1.3 \pm 0.7) \times 10^{-5}$
$k_{OH} / \text{cms}^{-1}$	$(9.3 \pm 0.17) \times 10^{-6}$
$t_0$ / sec	$300 \pm 30$

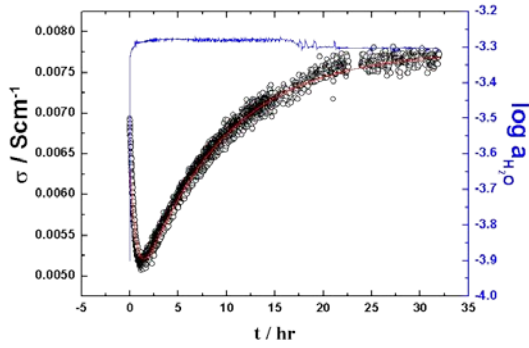


	$\Delta \log a_{H_2O} : -3.5 \rightarrow -2.8$
$A_i$ (S / cm)	$(5.731 \pm 0.004) \times 10^{-3}$
$A_v$ (S / cm)	$(6.684 \pm 0.006) \times 10^{-3}$
$\tilde{D}_{H^+} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$(3.04 \pm 0.11) \times 10^{-6}$
$\tilde{D}_{OH^-} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$(6.53 \pm 0.06) \times 10^{-8}$
$k_H / \text{cms}^{-1}$	$(2.2 \pm 0.5) \times 10^{-5}$
$k_{OH} / \text{cms}^{-1}$	$(1.12 \pm 0.12) \times 10^{-5}$
$t_0$ / sec	$58.8 \pm 1.0$

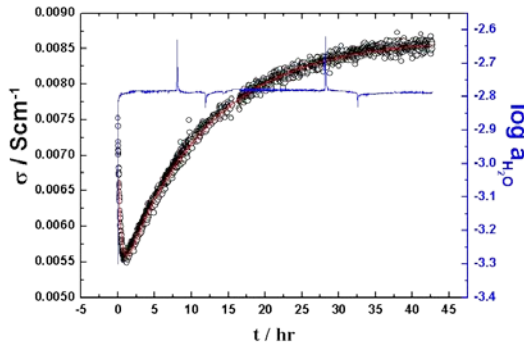


	$\Delta \log a_{H_2O} : -2.8 \rightarrow -2.2$
$A_i$ (S / cm)	$(4.81 \pm 0.03) \times 10^{-3}$
$A_v$ (S / cm)	$(6.30 \pm 0.03) \times 10^{-3}$
$\tilde{D}_{H^+} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$(2.97 \pm 0.11) \times 10^{-6}$
$\tilde{D}_{OH^-} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$(6.24 \pm 0.02) \times 10^{-8}$
$k_H / \text{cms}^{-1}$	$(3.9 \pm 0.3) \times 10^{-5}$
$k_{OH} / \text{cms}^{-1}$	$(1.4 \pm 0.2) \times 10^{-5}$
$t_0$ / sec	$370 \pm 30$

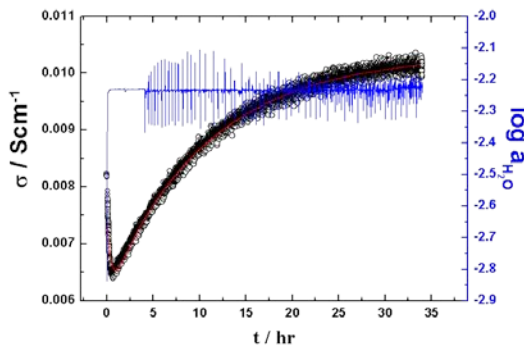
Conductivity relaxation of BZY + 0 w/o NiO ,@ 700°C ,  
 $\log a_{o_2} = -2.77$



	$\Delta \log a_{H_2O} : -3.9 \rightarrow -3.3$
$A_i$ (S / cm)	$(2.552 \pm 0.010) \times 10^{-3}$
$A_v$ (S / cm)	$(3.383 \pm 0.008) \times 10^{-3}$
$\tilde{D}_{H_2O}$ / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$(2.95 \pm 0.09) \times 10^{-6}$
$\tilde{D}_{OH}$ / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$(8.39 \pm 0.05) \times 10^{-8}$
$k_{H_2O}$ / cms <sup>-1</sup>	$(2.4 \pm 0.2) \times 10^{-5}$
$k_{OH}$ / cms <sup>-1</sup>	$(2.0 \pm 0.2) \times 10^{-5}$
$t_0$ / sec	$65 \pm 1$

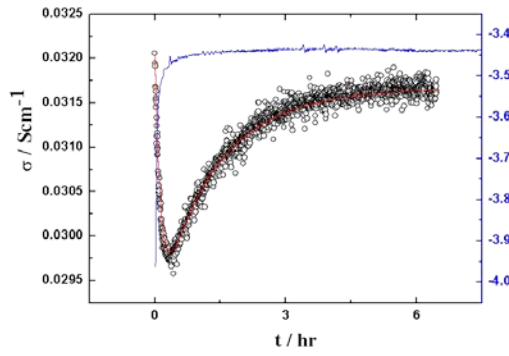


	$\Delta \log a_{H_2O} : -3.3 \rightarrow -2.8$
$A_i$ (S / cm)	$(2.410 \pm 0.005) \times 10^{-3}$
$A_v$ (S / cm)	$(3.535 \pm 0.004) \times 10^{-3}$
$\tilde{D}_{H_2O}$ / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$(2.45 \pm 0.16) \times 10^{-6}$
$\tilde{D}_{OH}$ / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$(8.21 \pm 0.03) \times 10^{-8}$
$k_{H_2O}$ / cms <sup>-1</sup>	$(2.4 \pm 0.3) \times 10^{-5}$
$k_{OH}$ / cms <sup>-1</sup>	$(1.9 \pm 0.4) \times 10^{-5}$
$t_0$ / sec	$80 \pm 1$

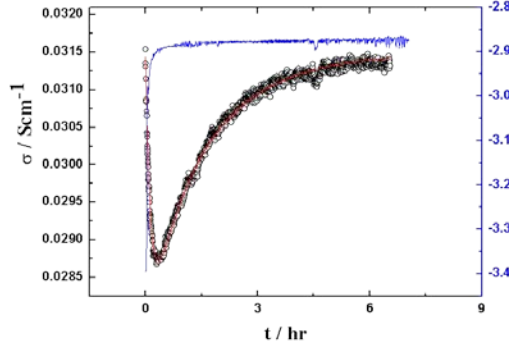


	$\Delta \log a_{H_2O} : -2.8 \rightarrow -2.2$
$A_i$ (S / cm)	$(2.195 \pm 0.005) \times 10^{-3}$
$A_v$ (S / cm)	$(4.301 \pm 0.004) \times 10^{-3}$
$\tilde{D}_{H_2O}$ / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$(2.02 \pm 0.12) \times 10^{-6}$
$\tilde{D}_{OH}$ / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$(7.94 \pm 0.15) \times 10^{-8}$
$k_{H_2O}$ / cms <sup>-1</sup>	$(2.7 \pm 0.8) \times 10^{-5}$
$k_{OH}$ / cms <sup>-1</sup>	$(1.9 \pm 0.5) \times 10^{-5}$
$t_0$ / sec	$105 \pm 1$

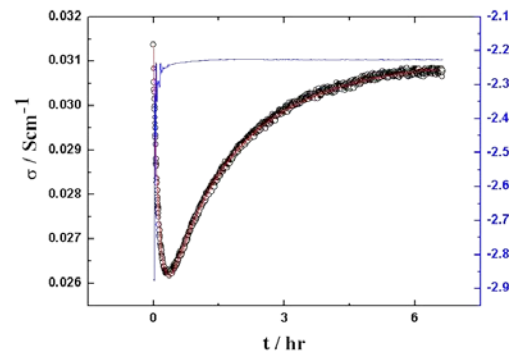
Conductivity relaxation of BZY + 1 w/o NiO ,@ 800°C ,  
 $\log a_{o_2} = -0.67$



	$\Delta \log a_{H_2O} : -3.95 \rightarrow -3.45$
$A_i$ (S / cm)	$(8 \pm 3) \times 10^{-3}$
$A_v$ (S / cm)	$(8 \pm 3) \times 10^{-3}$
$\tilde{D}_{Hl} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$(3.0 \pm 0.5) \times 10^{-6}$
$\tilde{D}_{eff} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$(2.5 \pm 0.4) \times 10^{-7}$
$k_{Hl} / \text{cms}^{-1}$	$(2.7 \pm 0.3) \times 10^{-5}$
$k_{eff} / \text{cms}^{-1}$	$(4.3 \pm 0.5) \times 10^{-5}$
$t_0 / \text{sec}$	$20 \pm 10$



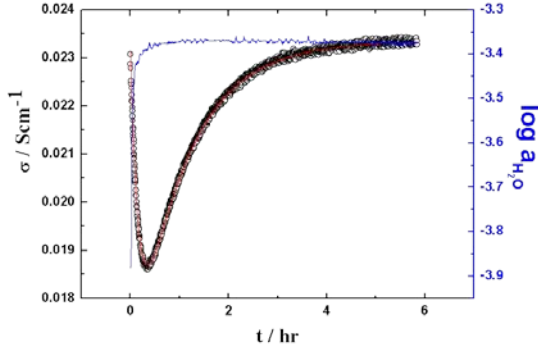
	$\Delta \log a_{H_2O} : -3.45 \rightarrow -2.85$
$A_i$ (S / cm)	$(1.1 \pm 0.7) \times 10^{-2}$
$A_v$ (S / cm)	$(1.1 \pm 0.7) \times 10^{-2}$
$\tilde{D}_{Hl} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$(3 \pm 1) \times 10^{-6}$
$\tilde{D}_{eff} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$(2.2 \pm 0.8) \times 10^{-7}$
$k_{Hl} / \text{cms}^{-1}$	$(4.3 \pm 1.8) \times 10^{-5}$
$k_{eff} / \text{cms}^{-1}$	$(3.8 \pm 0.6) \times 10^{-5}$
$t_0 / \text{sec}$	$110 \pm 60$



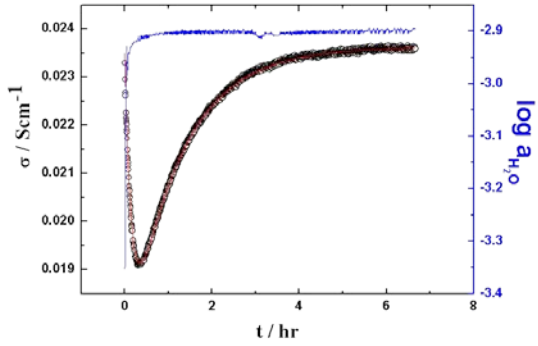
	$\Delta \log a_{H_2O} : -2.8 \rightarrow -2.2$
$A_i$ (S / cm)	$(9.01 \pm 0.03) \times 10^{-2}$
$A_v$ (S / cm)	$(9.04 \pm 0.03) \times 10^{-2}$
$\tilde{D}_{Hl} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$(3.3 \pm 0.5) \times 10^{-6}$
$\tilde{D}_{eff} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$(1.07 \pm 0.15) \times 10^{-7}$
$k_{Hl} / \text{cms}^{-1}$	$(3.7 \pm 0.5) \times 10^{-4}$
$k_{eff} / \text{cms}^{-1}$	$(2.4 \pm 0.4) \times 10^{-5}$
$t_0 / \text{sec}$	$30 \pm 10$



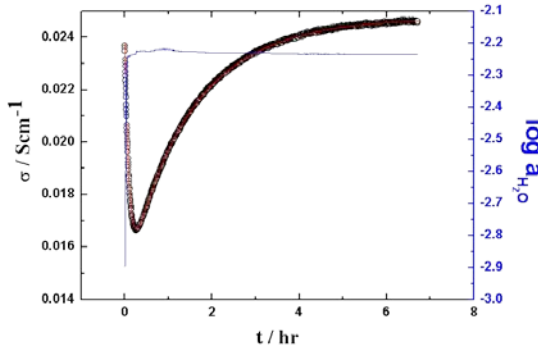
Conductivity relaxation of BZY + 1 w/o NiO ,@ 800°C ,  
 $\log a_{O_2} = -2$



	$\Delta \log a_{H_2O} : -3.9 \rightarrow -3.37$
$A_i$ (S / cm)	$(1.3 \pm 0.3) \times 10^{-2}$
$A_v$ (S / cm)	$(1.3 \pm 0.3) \times 10^{-2}$
$\tilde{D}_{H^+}$ / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$(5.7 \pm 0.9) \times 10^{-6}$
$\tilde{D}_{OH^-}$ / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$(2.6 \pm 0.4) \times 10^{-7}$
$k_{H^+}$ / cms <sup>-1</sup>	$(1.1 \pm 0.4) \times 10^{-4}$
$k_{OH^-}$ / cms <sup>-1</sup>	$(1.3 \pm 0.3) \times 10^{-4}$
$t_0$ / sec	$160 \pm 50$

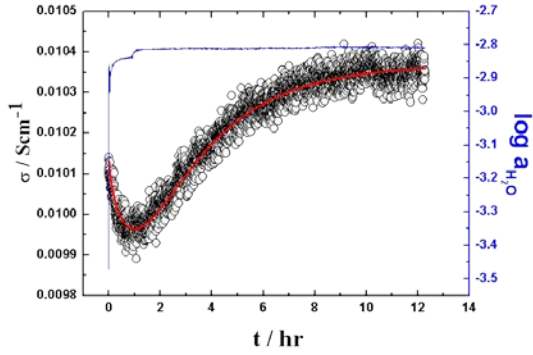


	$\Delta \log a_{H_2O} : -3.37 \rightarrow -2.9$
$A_i$ (S / cm)	$(1.25 \pm 0.15) \times 10^{-2}$
$A_v$ (S / cm)	$(1.29 \pm 0.15) \times 10^{-2}$
$\tilde{D}_{H^+}$ / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$(5.3 \pm 1.1) \times 10^{-6}$
$\tilde{D}_{OH^-}$ / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$(2.05 \pm 0.16) \times 10^{-7}$
$k_{H^+}$ / cms <sup>-1</sup>	$(1.2 \pm 0.2) \times 10^{-4}$
$k_{OH^-}$ / cms <sup>-1</sup>	$(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-4}$
$t_0$ / sec	$220 \pm 90$

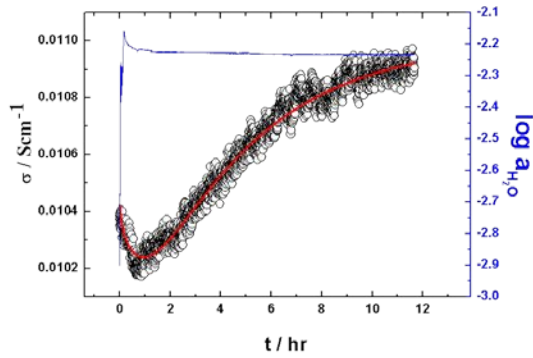


	$\Delta \log a_{H_2O} : -2.9 \rightarrow -2.25$
$A_i$ (S / cm)	$(1.265 \pm 0.001) \times 10^{-2}$
$A_v$ (S / cm)	$(1.373 \pm 0.001) \times 10^{-2}$
$\tilde{D}_{H^+}$ / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$(5.2 \pm 0.8) \times 10^{-6}$
$\tilde{D}_{OH^-}$ / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$(1.9 \pm 0.2) \times 10^{-7}$
$k_{H^+}$ / cms <sup>-1</sup>	$(1.8 \pm 0.3) \times 10^{-4}$
$k_{OH^-}$ / cms <sup>-1</sup>	$(1.2 \pm 0.3) \times 10^{-4}$
$t_0$ / sec	$10 \pm 2$

Conductivity relaxation of BZY + 1 w/o NiO ,@ 800°C ,  
 $\log a_{O_2} = -2.7$

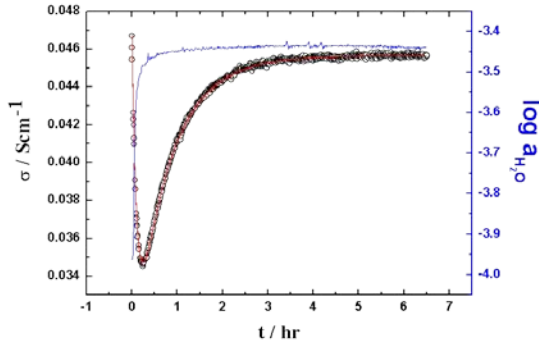


	$\Delta \log a_{H_2O} : -3.47 \rightarrow -2.81$
$A_i$ (S / cm)	$(2.5 \pm 0.2) \times 10^{-3}$
$A_v$ (S / cm)	$(2.8 \pm 0.2) \times 10^{-3}$
$\tilde{D}_{H^+}$ / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$(1.8 \pm 0.6) \times 10^{-6}$
$\tilde{D}_{OH^-}$ / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$(1.7 \pm 0.5) \times 10^{-7}$
$k_{H^+}$ / cm s <sup>-1</sup>	$(8.2 \pm 0.9) \times 10^{-5}$
$k_{OH^-}$ / cm s <sup>-1</sup>	$(7.5 \pm 0.8) \times 10^{-5}$
$t_0$ / sec	$120 \pm 30$

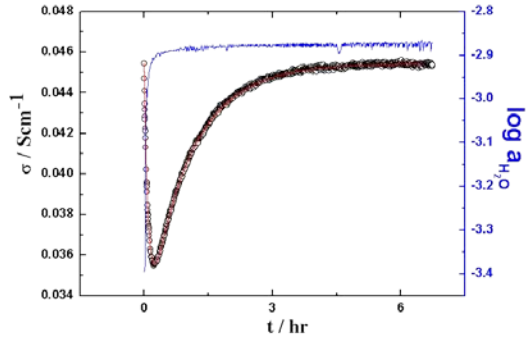


	$\Delta \log a_{H_2O} : -2.9 \rightarrow -2.2$
$A_i$ (S / cm)	$(3.7 \pm 0.4) \times 10^{-3}$
$A_v$ (S / cm)	$(4.3 \pm 0.4) \times 10^{-3}$
$\tilde{D}_{H^+}$ / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$(1.7 \pm 0.7) \times 10^{-6}$
$\tilde{D}_{OH^-}$ / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	$(1.5 \pm 0.5) \times 10^{-7}$
$k_{H^+}$ / cm s <sup>-1</sup>	$(1.3 \pm 0.5) \times 10^{-4}$
$k_{OH^-}$ / cm s <sup>-1</sup>	$(9 \pm 2) \times 10^{-5}$
$t_0$ / sec	$220 \pm 80$

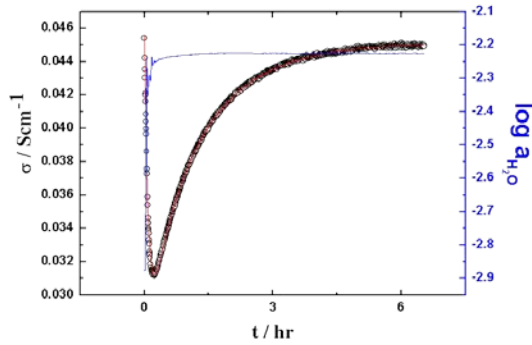
Conductivity relaxation of BZY + 0 w/o NiO ,@ 800°C ,  
 $\log a_{o_2} = -0.67$



	$\Delta \log a_{H_2O} : -3.95 \rightarrow -3.45$
$A_i$ (S / cm)	$(1.2 \pm 0.3) \times 10^{-2}$
$A_v$ (S / cm)	$(1.2 \pm 0.3) \times 10^{-2}$
$\tilde{D}_{BH} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$(8.52 \pm 0.06) \times 10^{-6}$
$\tilde{D}_{vH} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$(1.87 \pm 0.11) \times 10^{-7}$
$k_{BH} / \text{cm s}^{-1}$	$(1.2 \pm 0.3) \times 10^{-4}$
$k_{vH} / \text{cm s}^{-1}$	$(6.4 \pm 0.6) \times 10^{-5}$
$t_0 / \text{sec}$	$120 \pm 20$

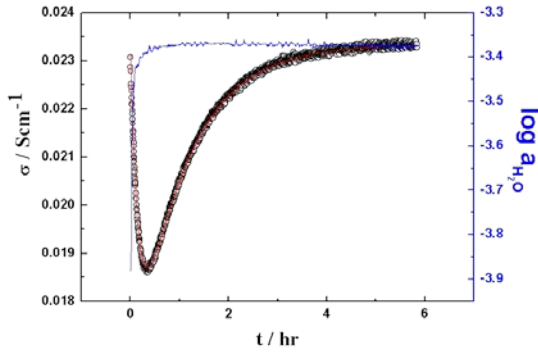


	$\Delta \log a_{H_2O} : -3.45 \rightarrow -2.85$
$A_i$ (S / cm)	$(3.9 \pm 0.7) \times 10^{-2}$
$A_v$ (S / cm)	$(3.9 \pm 0.7) \times 10^{-2}$
$\tilde{D}_{BH} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$(9.1 \pm 0.5) \times 10^{-6}$
$\tilde{D}_{vH} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$(1.84 \pm 0.07) \times 10^{-7}$
$k_{BH} / \text{cm s}^{-1}$	$(1.3 \pm 0.4) \times 10^{-4}$
$k_{vH} / \text{cm s}^{-1}$	$(5.7 \pm 0.7) \times 10^{-5}$
$t_0 / \text{sec}$	$300 \pm 50$

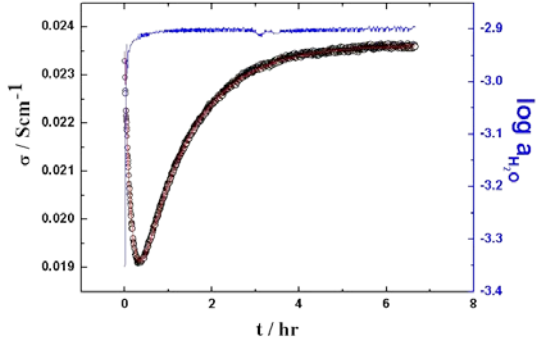


	$\Delta \log a_{H_2O} : -2.8 \rightarrow -2.2$
$A_i$ (S / cm)	$(4.96 \pm 0.02) \times 10^{-2}$
$A_v$ (S / cm)	$(4.93 \pm 0.02) \times 10^{-2}$
$\tilde{D}_{BH} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$(8.3 \pm 0.5) \times 10^{-6}$
$\tilde{D}_{vH} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$(1.39 \pm 0.08) \times 10^{-7}$
$k_{BH} / \text{cm s}^{-1}$	$(1.8 \pm 0.3) \times 10^{-4}$
$k_{vH} / \text{cm s}^{-1}$	$(8.2 \pm 0.4) \times 10^{-5}$
$t_0 / \text{sec}$	$220 \pm 30$

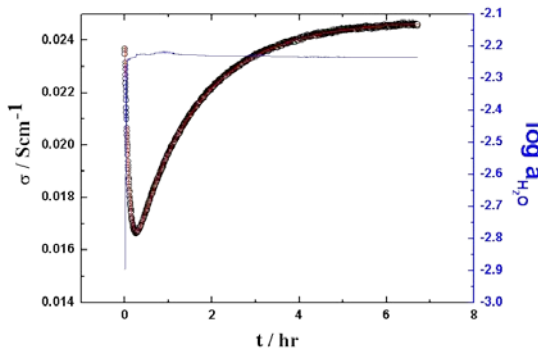
Conductivity relaxation of BZY + 0 w/o NiO ,@ 800°C ,  
 $\log a_{O_2} = -2$



	$\Delta \log a_{H_2O} : -3.9 \rightarrow -3.37$
$A_i$ (S / cm)	$(1.3 \pm 0.3) \times 10^{-2}$
$A_v$ (S / cm)	$(1.3 \pm 0.3) \times 10^{-2}$
$\tilde{D}_{H^+}$ / $cm^2 s^{-1}$	$(5.7 \pm 0.9) \times 10^{-6}$
$\tilde{D}_{OH^-}$ / $cm^2 s^{-1}$	$(2.6 \pm 0.4) \times 10^{-7}$
$k_{H^+}$ / $cms^{-1}$	$(1.1 \pm 0.4) \times 10^{-4}$
$k_{OH^-}$ / $cms^{-1}$	$(1.3 \pm 0.3) \times 10^{-4}$
$t_0$ / sec	$160 \pm 50$

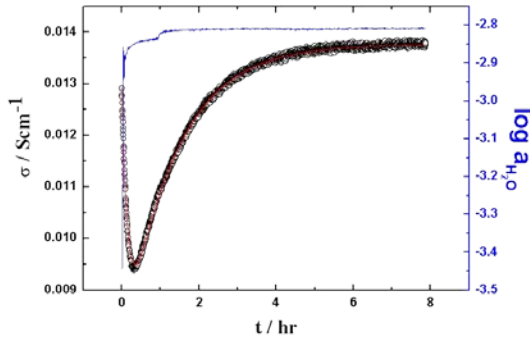


	$\Delta \log a_{H_2O} : -3.37 \rightarrow -2.9$
$A_i$ (S / cm)	$(1.25 \pm 0.15) \times 10^{-2}$
$A_v$ (S / cm)	$(1.29 \pm 0.15) \times 10^{-2}$
$\tilde{D}_{H^+}$ / $cm^2 s^{-1}$	$(5.3 \pm 1.1) \times 10^{-6}$
$\tilde{D}_{OH^-}$ / $cm^2 s^{-1}$	$(2.05 \pm 0.16) \times 10^{-7}$
$k_{H^+}$ / $cms^{-1}$	$(1.2 \pm 0.2) \times 10^{-4}$
$k_{OH^-}$ / $cms^{-1}$	$(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-4}$
$t_0$ / sec	$220 \pm 90$

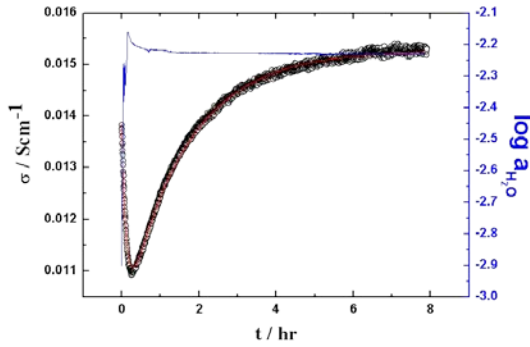


	$\Delta \log a_{H_2O} : -2.9 \rightarrow -2.25$
$A_i$ (S / cm)	$(1.265 \pm 0.001) \times 10^{-2}$
$A_v$ (S / cm)	$(1.373 \pm 0.001) \times 10^{-2}$
$\tilde{D}_{H^+}$ / $cm^2 s^{-1}$	$(5.2 \pm 0.8) \times 10^{-6}$
$\tilde{D}_{OH^-}$ / $cm^2 s^{-1}$	$(1.9 \pm 0.2) \times 10^{-7}$
$k_{H^+}$ / $cms^{-1}$	$(1.8 \pm 0.3) \times 10^{-4}$
$k_{OH^-}$ / $cms^{-1}$	$(1.2 \pm 0.3) \times 10^{-4}$
$t_0$ / sec	$10 \pm 2$

Conductivity relaxation of BZY + 0 w/o NiO ,@ 800°C ,  
 $\log a_{o_2} = -2.7$

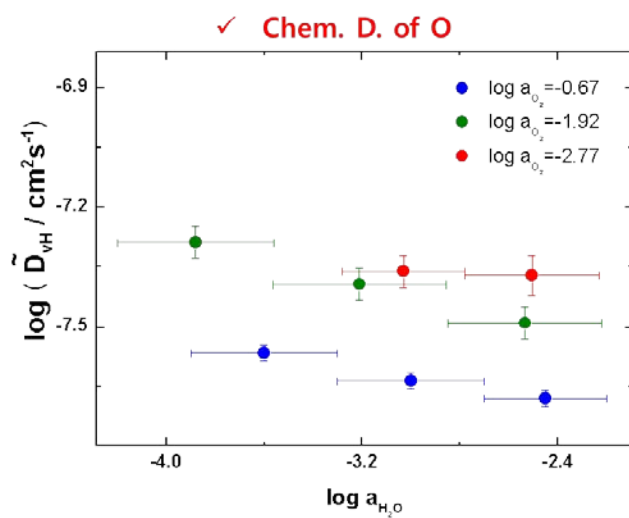
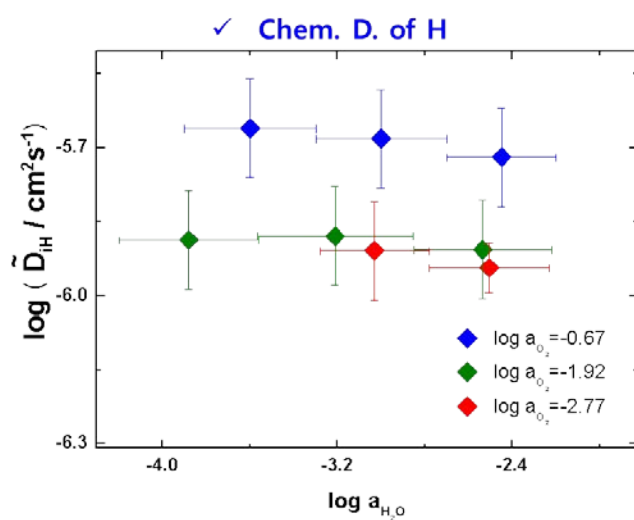


	$\Delta \log a_{H_2O} : -3.47 \rightarrow -2.81$
$A_i \text{ (S / cm)}$	$(6.711 \pm 0.018) \times 10^{-3}$
$A_v \text{ (S / cm)}$	$(7.570 \pm 0.017) \times 10^{-3}$
$\tilde{D}_{Hl} / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$(4.51 \pm 0.17) \times 10^{-6}$
$\tilde{D}_{vl} / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$(2.95 \pm 0.08) \times 10^{-7}$
$k_{Hl} / \text{cms}^{-1}$	$(7.5 \pm 0.9) \times 10^{-4}$
$k_{vl} / \text{cms}^{-1}$	$(2.54 \pm 0.08) \times 10^{-4}$
$t_0 / \text{sec}$	$42 \pm 1$



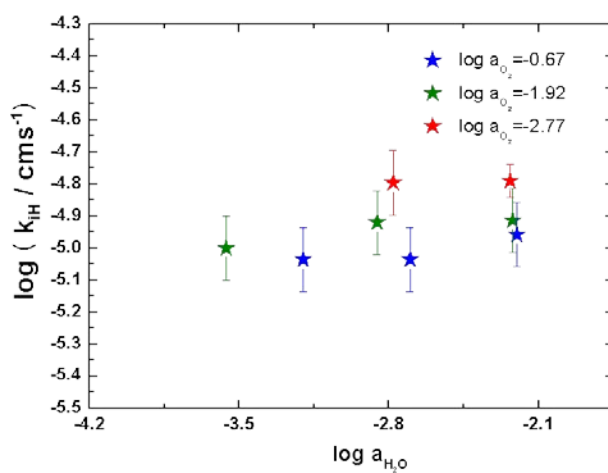
	$\Delta \log a_{H_2O} : -2.9 \rightarrow -2.2$
$A_i \text{ (S / cm)}$	$(4.680 \pm 0.016) \times 10^{-3}$
$A_v \text{ (S / cm)}$	$(6.136 \pm 0.014) \times 10^{-2}$
$\tilde{D}_{Hl} / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$(4.2 \pm 0.3) \times 10^{-6}$
$\tilde{D}_{vl} / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$(2.75 \pm 0.10) \times 10^{-7}$
$k_{Hl} / \text{cms}^{-1}$	$(7.6 \pm 0.2) \times 10^{-4}$
$k_{vl} / \text{cms}^{-1}$	$(2.64 \pm 0.19) \times 10^{-4}$
$t_0 / \text{sec}$	$53 \pm 1$

Chem. D of k (= i,v) , 700°C BZY + 1 w/o NiO

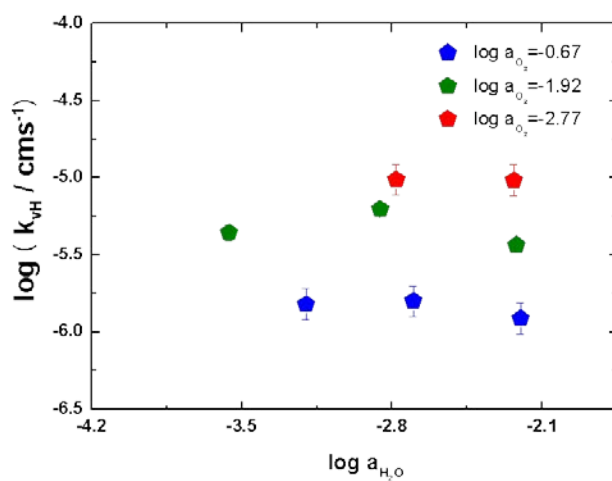


Surface rxn const. of k (= i,v) , 700°C BZY + 1 w/o NiO

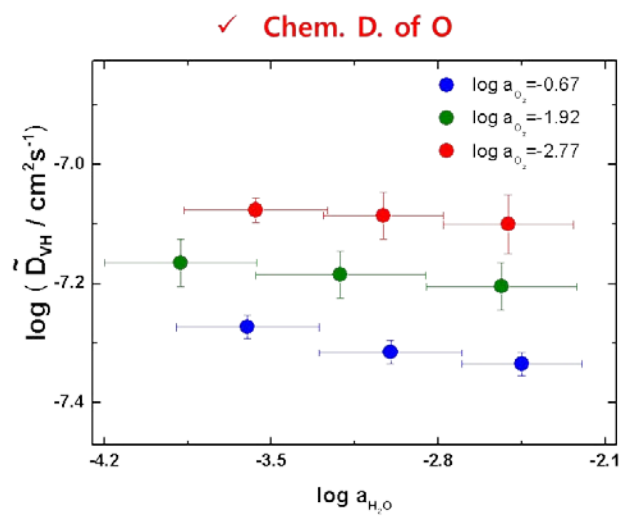
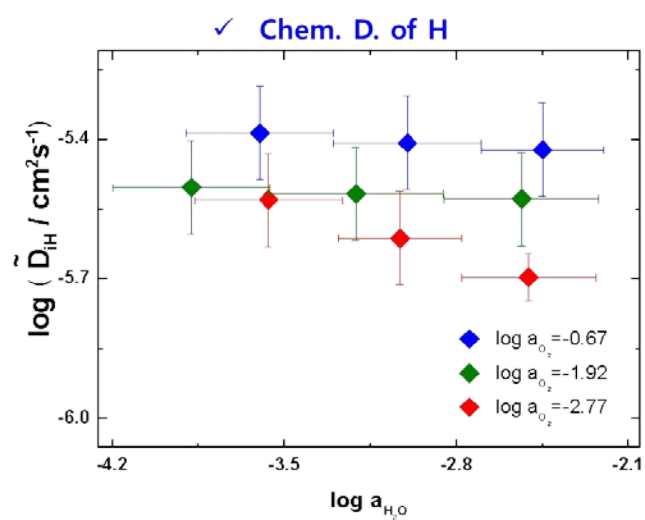
✓ Surface rxn. const. of H



✓ Surface rxn. const. of O



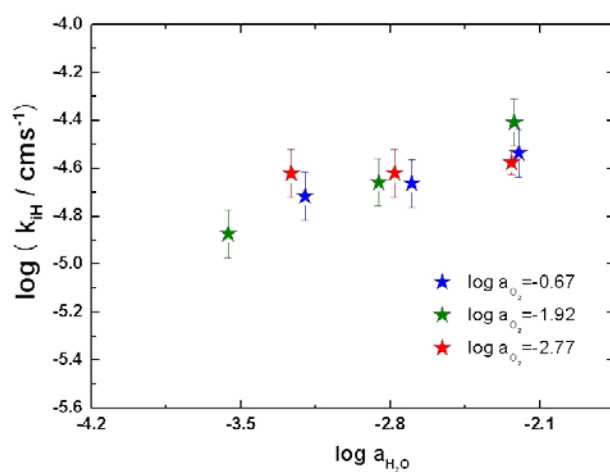
Chem. D of k (= i,v) , 700°C BZY + 0 w/o NiO



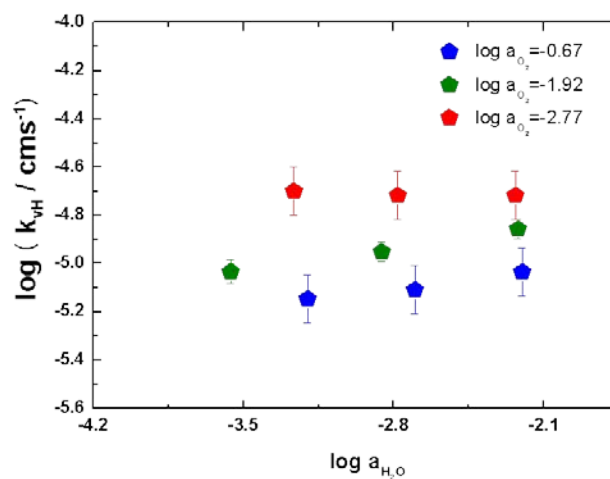


Surface rxn const. of k (= i,v) , 700°C BZY + 0 w/o NiO

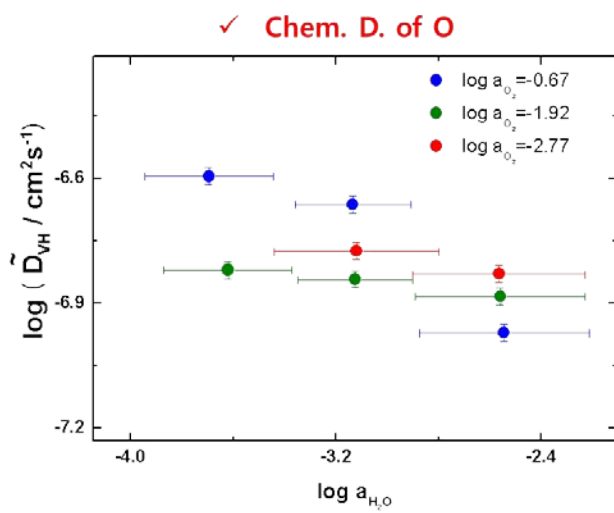
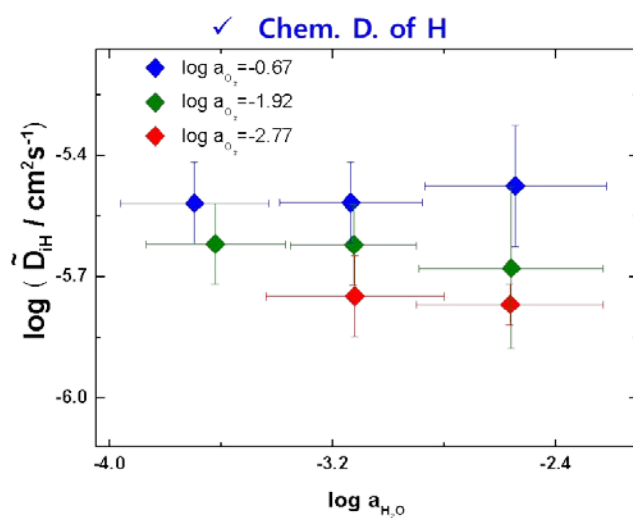
✓ Surface rxn. const. of H



✓ Surface rxn. const. of O

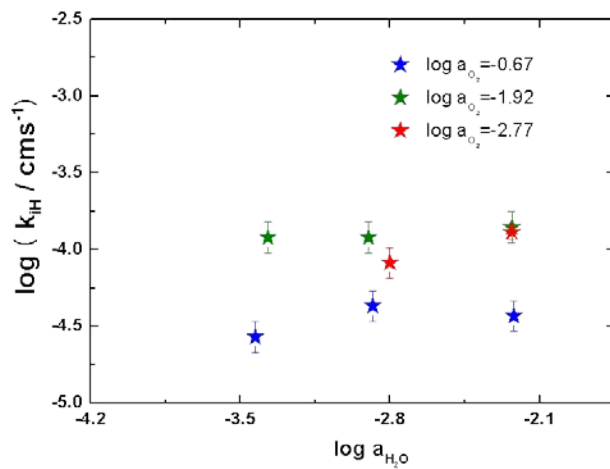


Chem. D of k (= i,v) , 800°C BZY + 1 w/o NiO

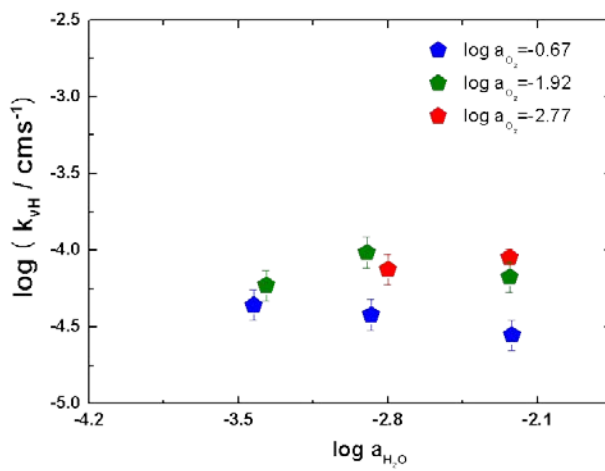


Surface rxn const. of k (= i,v) , 800°C BZY + 1 w/o NiO

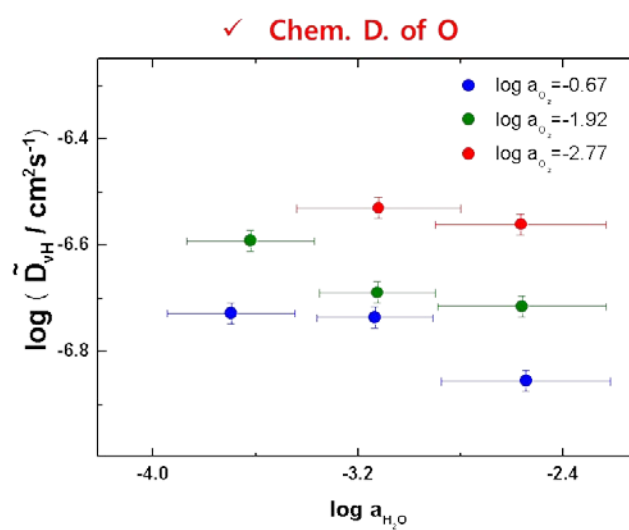
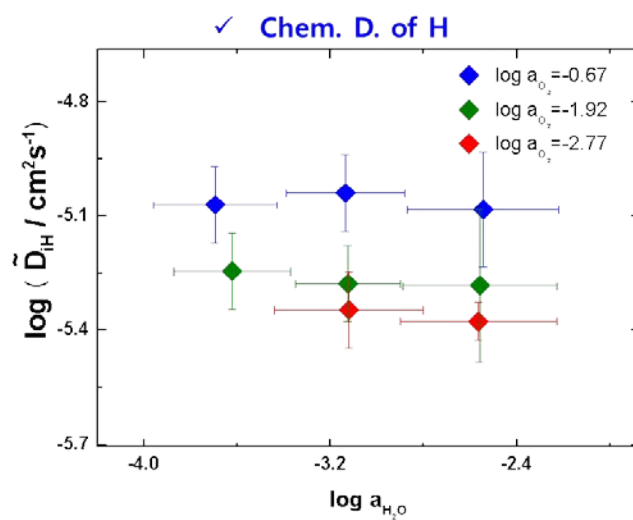
✓ Surface rxn. const. of H



✓ Surface rxn. const. of O

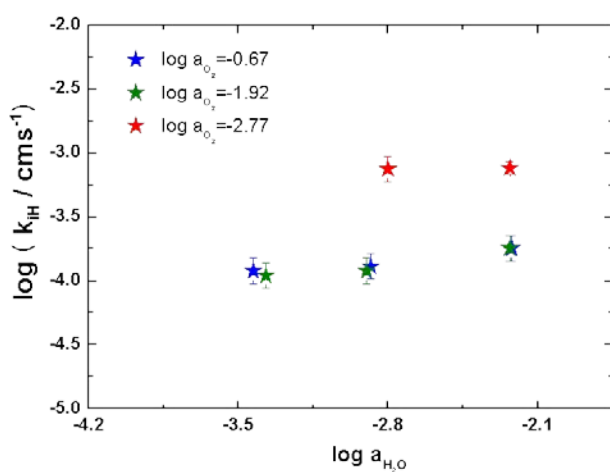


Chem. D of k (= i,v) , 800°C BZY + 0 w/o NiO

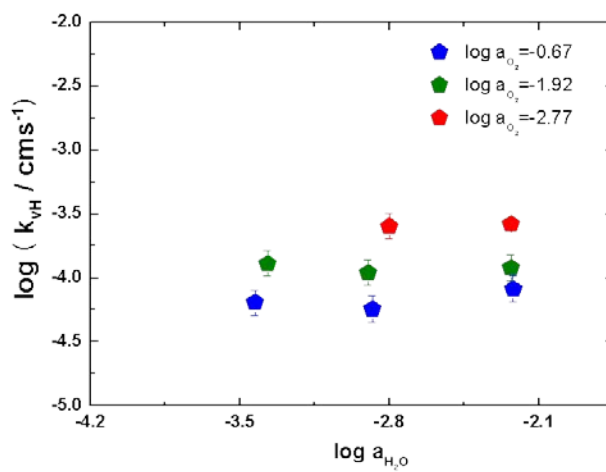


Surface rxn const. of  $k$  ( $= i, v$ ) , 800°C BZY + 0 w/o NiO

✓ Surface rxn. const. of H



✓ Surface rxn. const. of O



Equilibrium conductivities , 700°C BZY + 1 w/o NiO

$\log a_{O_2}$	$\log a_{H_2O}$	$\log(\sigma / S cm^{-1})$	err
0.00	-3.38	-1.585	0.013
0.00	-3.14	-1.586	0.013
0.00	-2.85	-1.589	0.013
0.00	-2.39	-1.596	0.013
-0.67	-3.90	-1.739	0.013
-0.67	-3.30	-1.741	0.013
-0.67	-2.81	-1.742	0.013
-0.67	-2.22	-1.747	0.013
-1.90	-4.20	-2.032	0.013
-1.91	-3.56	-2.03	0.013
-1.91	-2.89	-2.024	0.013
-1.91	-2.85	-2.024	0.013
-1.92	-2.22	-2.013	0.013
-2.73	-3.88	-2.225	0.013
-2.77	-3.33	-2.224	0.013
-2.77	-2.84	-2.209	0.013
-2.78	-2.23	-2.184	0.013
-13.91	-2.84	-3.081	0.013
-13.91	-2.84	-3.081	0.013
-19.16	-2.83	-3.085	0.013
-13.35	-2.80	-3.069	0.013
-15.44	-2.56	-2.924	0.013
-19.28	-2.51	-2.928	0.013
-13.41	-2.49	-2.921	0.013
-13.84	-2.47	-2.91	0.013
-18.21	-2.13	-2.762	0.013
-13.84	-2.12	-2.747	0.013
-15.76	-2.09	-2.754	0.013

Equilibrium conductivities , 700°C BZY + 0 w/o NiO

$\log a_{\rho_2}$	$\log a_{H_2O}$	$\log(\sigma / S cm^{-1})$	err
0.00	-3.36	-1.474	0.013
0.00	-2.92	-1.474	0.013
0.00	-2.87	-1.475	0.013
0.00	-2.38	-1.477	0.013
-0.67	-3.84	-1.622	0.013
-0.67	-3.20	-1.618	0.013
-0.67	-2.81	-1.614	0.013
-0.68	-2.25	-1.607	0.013
-1.90	-4.22	-1.899	0.013
-1.90	-3.57	-1.887	0.013
-1.91	-2.84	-1.861	0.013
-1.91	-2.23	-1.823	0.013
-2.73	-3.88	-2.069	0.013
-2.78	-3.28	-2.050	0.013
-2.76	-2.85	-2.015	0.013
-2.80	-2.79	-2.014	0.013
-2.78	-2.23	-1.950	0.013
-13.89	-2.84	-2.516	0.013
-13.88	-2.84	-2.514	0.013
-13.35	-2.80	-2.500	0.013
-19.36	-2.49	-2.400	0.013
-13.45	-2.49	-2.383	0.013
-19.27	-2.49	-2.399	0.013
-13.44	-2.48	-2.378	0.013
-16.06	-2.35	-2.332	0.013
-18.85	-2.15	-2.240	0.013
-14.50	-2.12	-2.246	0.013
-15.59	-2.09	-2.214	0.013

# Equilibrium conductivities , 800°C BZY + 1 w/o NiO

$\log a_{O_2}$	$\log a_{H_2O}$	$\log(\sigma / S cm^{-1})$	err
0.00	-3.99	0.047	0.013
0.00	-3.94	0.047	0.013
0.00	-3.37	0.047	0.013
0.00	-2.90	0.046	0.013
0.00	-2.23	0.045	0.013
-0.67	-4.26	0.032	0.013
-0.67	-3.44	0.032	0.013
-0.67	-2.88	0.032	0.013
-0.67	-2.23	0.031	0.013
-2.00	-3.87	0.015	0.013
-2.00	-3.55	0.015	0.013
-2.00	-3.37	0.015	0.013
-2.00	-2.90	0.015	0.013
-2.01	-2.90	0.015	0.013
-2.01	-2.23	0.015	0.013
-2.60	-3.49	0.011	0.013
-2.61	-3.26	0.011	0.013
-2.66	-2.90	0.011	0.013
-2.66	-2.84	0.011	0.013
-2.70	-2.23	0.011	0.013
-3.61	-3.93	0.006	0.013
-3.48	-3.35	0.007	0.013
-3.53	-2.96	0.007	0.013
-3.58	-2.23	0.007	0.013
-13.48	-3.36	0.001	0.013
-13.33	-3.09	0.001	0.013
-15.42	-3.01	0.001	0.013
-15.39	-2.81	0.001	0.013
-13.78	-2.78	0.001	0.013
-13.81	-2.55	0.001	0.013
-15.23	-2.30	0.001	0.013
-13.14	-2.20	0.002	0.013
-14.48	-2.15	0.001	0.013
-17.21	-2.08	0.002	0.013
-14.47	-2.00	0.002	0.013



# Equilibrium conductivities , 800°C BZY + 0 w/o NiO

$\log a_{O_2}$	$\log a_{H_2O}$	$\log(\sigma / S\text{cm}^{-1})$	err
0.00	-3.99	-1.161	0.013
0.00	-3.94	-1.161	0.013
0.00	-3.36	-1.161	0.013
0.00	-3.32	-1.161	0.013
0.00	-2.94	-1.160	0.013
0.00	-2.90	-1.160	0.013
0.00	-2.23	-1.158	0.013
-0.67	-4.26	-1.324	0.013
-0.67	-3.44	-1.321	0.013
-0.67	-2.89	-1.318	0.013
-0.67	-2.23	-1.309	0.013
-2.00	-3.88	-1.638	0.013
-2.00	-3.37	-1.630	0.013
-2.01	-2.89	-1.617	0.013
-2.01	-2.23	-1.587	0.013
-2.60	-3.48	-1.767	0.013
-2.64	-3.44	-1.775	0.013
-2.61	-3.27	-1.763	0.013
-2.65	-2.90	-1.755	0.013
-2.67	-2.81	-1.754	0.013
-2.71	-2.23	-1.719	0.013
-3.61	-3.94	-2.016	0.013
-3.49	-3.88	-1.986	0.013
-3.40	-3.38	-1.946	0.013
-3.51	-3.34	-1.968	0.013
-3.53	-2.97	-1.946	0.013
-3.58	-2.23	-1.875	0.013
-13.48	-3.36	-2.714	0.013
-13.34	-3.09	-2.613	0.013
-15.41	-3.00	-2.587	0.013
-15.39	-2.80	-2.474	0.013
-13.81	-2.79	-2.498	0.013
-13.81	-2.55	-2.400	0.013
-15.21	-2.30	-2.299	0.013
-13.13	-2.20	-2.256	0.013
-14.49	-2.15	-2.214	0.013
-17.36	-2.11	-2.166	0.013
-14.54	-2.01	-2.169	0.013
-14.65	-1.76	-2.081	0.013

# Abstract

Perovskite type proton conductors were first proposed by C. Wagner on the basis of proton conduction in solid state, then was put under great interest in both academics and application after H. Iwahara in early 1980's. Donor-doped BaZrO<sub>3</sub> is deemed to be especially prominent due to its high proton conductivity and chemical stability. However, due to its low sinterability and slow kinetics the defect structure and electrical properties have not yet been thoroughly researched. Therefore in this work the shortcomings of conventional thermogravimetric methods are discussed, the equilibrium electrical conductivity of BaZrO<sub>3</sub> is measured as functions of temperature, water vapor pressure and oxygen partial pressure, leading to the extraction of equilibrium constants for the hydration reaction, and the defect structure of the system was analyzed through calculation of partial electrical conductivities of each carrier species.

Previous researches have explained the mechanism of hydration in perovskite type proton conductors as a 'decoupled chemical diffusion' of oxygen ion and proton. In this work the relaxation of electrical conductivity was analyzed by this mechanism, resulting in temperature, water vapor pressure and oxygen partial pressure dependence of oxygen and proton chemical diffusion coefficients. Especially, the process in which oxygen and proton diffusion changes from independent chemical diffusion to ambipolar diffusion according to oxygen partial pressure was empirically and theoretically analyzed. Also, the effect of sintering aid NiO was also reported, so as to enhance the low sinterability of BaZrO<sub>3</sub>.

On the other hand, for systems with more than two charge carrying ions, it was empirically shown that when put under two

or more chemical potential gradients the open circuit voltage (OCV) is a path-dependent function.

Keywords: Proton conductors, Chemical diffusion coefficient, Conductivity relaxation, Open circuit voltage,  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{SrCeO}_3$